

PDMS-Zeolite 복합막을 이용한 부탄올 투과증발

공창인 · 조문희 · 이용택[†]

충남대학교 화학공학과
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220
(2011년 3월 8일 접수, 2011년 4월 2일 채택)

Pervaporation of Butanol from their Aqueous Solution using a PDMS-Zeolite Composite Membrane

Changin Kong, Moonhee Cho and Yongtaek Lee[†]

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received 8 March 2011; accepted 2 April 2011)

요 약

투과증발법은 투과 측의 진공 유지에 필요한 전력만을 소비하기 때문에 에너지 저감 기술이며, 공비증류와 같이 제 3의 보조 화학 물질을 사용하지 않기 때문에 환경 친화 기술로 알려져 있다. 본 연구에서는 수열 합성을 통해 Silicalite-1을 합성하고 이를 PDMS 고분자에 적절한 양을 첨가하여 PDMS-zeolite 복합막을 제조하였다. 제조한 분리막을 이용하여 n-부탄올 수용액으로부터 n-부탄올을 분리하였다. 공급 수용액의 농도 변화 및 첨가한 제올라이트의 양 변화에 따른 투과증발 특성을 관찰하였다. 부탄올 농도가 매우 낮은 0.001 몰분율이 포함된 1,000 cm³ 수용액을 용기로 공급하였다. 투과측의 압력을 약 0.2~0.3 torr로 유지하였다. n-부탄올의 투과플럭스는 공급된 n-부탄올의 농도가 0.015 몰분율인 실험조건에서 복합막 내의 Silicalite-1의 첨가량이 0 wt%에서 10 wt%로 증가함에 따라 14.5에서 186.3 g/m²/hr로 크게 증가하였다. 이는 제올라이트 입자가 지닌 미세공 구조와 강력한 소수성으로 인하여 분리막의 분자 선택성이 4.8에서 11.8로 상당히 개선되었음을 의미한다. 이러한 결과로 투과된 투과물 내의 n-부탄올의 농도가 0.07 몰분율에서 0.15 몰분율로 상당히 증가함을 알 수 있었다. 이렇게 합성된 복합막을 n-부탄올 농도가 0.015 몰분율 이하의 상당히 낮은 발효액으로부터 분리 회수하는데 유용하게 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

Abstract – Pervaporation is known to be a low energy consumption process since it needs only an electric power to maintain the permeate side in vacuum. Also, the pervaporation is an environmentally clean technology because it does not use the third material such as an entrainer for either an azeotropic distillation or an extractive distillation. In this study, Silicalite-1 particles are hydrothermally synthesized and polydimethylsiloxane(PDMS)-zeolite composite membranes are prepared with a mixture of synthesized Silicalite-1 particles and PDMS-polymer. They are used to separate n-butanol from its aqueous solution. Pervaporation characteristics such as a permeation flux and a separation factor are investigated as a function of the feed concentration and the weight % of Silicalite-1 particles in the membrane. A 1,000 cm³ aqueous solution containing butanol of low mole fraction such as order of 0.001 was used as a feed to the membrane cell while the pressure of the permeation side was kept about 0.2~0.3 torr. When the butanol concentration in the feed solution was 0.015 mole fraction, the flux of n-butanol significantly increased from 14.5 g/m²/hr to 186.3 g/m²/hr as the Silicalite-1 content increased from 0 wt% to 10 wt%, indicating that the Silicalite-1 molecular sieve improved the membrane permselectivity from 4.8 to 11.8 due to its unique crystalline microporous structure and its strong hydrophobicity. Consequently, the concentration of n-butanol in the permeate substantially increased from 0.07 to 0.15 mole fraction. This composite membrane could be potentially applicable for separation of n-butanol from insitu fermentation broth where n-butanol is produced at a fairly low concentration of 0.015 mole fraction.

Key words: n-Butanol, Pervaporation, PDMS-Zeolite, Zeolite Membrane

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

[‡]이 논문은 충남대학교 유승곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

최근 원유가격의 급등 및 화석연료 기반 경제의 근본적인 변화를 요구하고 있는 세계적인 추세에 따라서 바이오에너지의 생산 및 정제에 대한 관심이 높아지고 있다.

바이오에너지 중에서도 바이오부탄올은 현재 인류가 당면하고 있는 환경문제 및 화석연료의 고갈과 가격상승 같은 문제에 대한 미래의 궁극적인 대체 에너지원 또는 에너지 매체로 여겨지고 있다. 또한, 물리적 성질이 에탄올보다 우수하다고 평가받고 있으며 넓은 시장규모를 가지고 있다. 하지만 바이오부탄올이 여러 가지 장점을 가지고 있음에도 불구하고 생산물 농도에 있어서 바이오에탄올에 비하여 현저히 낮다[1]. 따라서 바이오부탄올의 농도를 높이기 위한 여러 가지 분리기술이 연구되고 있다.

투과증발법은 막 분리 기술의 한 종류로서 액체 혼합물을 분리막의 공급측에 공급하고 분리 대상 물질이 분리막을 선택적으로 투과하여 진공에 의해 기체 상태로 회수하는 기술로서, 다른 분리기술들에 비하여 친환경적이며 진공 유지를 위한 동력만 필요로 하므로 상대적인 에너지 절약형 분리기술로 주목받고 있다[2]. 또한, 투과증발법은 액체 혼합물 중에서도 특히 공비점을 이루는 혼합물의 분리, 비등점이 비슷한 혼합물의 분리, 이성질체 혼합물의 분리 및 열변성이 일어나기 쉬운 혼합물의 분리에 적합하다고 알려져 있다[3,4]. 투과증발은 정밀여과, 한외여과 등의 막분리 기술과는 다르게 화학 친화도 즉, 막소재 물질과 분리 대상 유기물 사이의 상호작용에 의해 이루어지기 때문에 혼합물중의 특정 성분에 대한 선택도가 높은 비다공성 고분자 복합막이 주로 사용된다[5].

막은 그 성분과 성질에 따라 유기고분자막과 무기막 그리고 금속막으로 나눌 수 있으며, 일반적으로 무기막은 열에 강하고 구조적으로 안정하며 큰 투과도를 가지나 선택성이 낮은 단점을 가진다. 금속막은 열적안정성과 선택성이 우수하지만 투과도가 적고 쉽게 균열이 일어나는 문제가 있다. 이에 비하여 유기 고분자 막은 분리효과가 고분자 자체 특성에 의존하므로 무기막에 비해서 투과도는 떨어지나 선택성이 좋은 것이 장점이다.

고분자막을 이용한 물질 분리에 관한 연구는 계속 발전되어 왔고, 현재 산업적으로 널리 응용되고 있으나 고온, 고압이나 장시간 운전 등과 같은 극한 공정 환경에 적합한 재료로서 아직 부족한 실정이다. 따라서 고분자 단일막의 문제점들과 막의 투과도와 선택도를 향상시키기 위해서 유기-무기 복합막 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[6]. 유기-무기 복합막을 이용한 분리 연구는 1990년대에 이르러 유기 고분자에 제올라이트 입자들을 혼합하여 특정 성분에 선택적인 막을 제조함으로써 막의 성능을 발전시키는 연구가 수행된 바 있다[7].

Ikegami 등[8]은 Silicalite-1을 혼합한 PDMS 복합막을 통하여 에탄올/물/succinic acid 혼합물을 투과증발하였다. 실험에 공급되는 수용액의 pH를 증가시킴으로써 투과된 에탄올의 플럭스와 선택도가 증가하는 사실을 발견하였다.

마찬가지로 Van der Bruggen 등[9]도 Silicalite-1이 혼합된 PDMS 복합막을 이용하여 에탄올/물 혼합물을 투과증발하였다. Ikegami 등의 실험과는 다르게 공급수용액의 에탄올 농도와 온도를 변화시키며 실험하였다. 그들은 실험을 통해 온도를 증가시킬 경우 물의 플럭스와 비교해서 에탄올의 플럭스의 증가량이 훨씬 크다는 것을 알아냈고, 선택도는 공급물의 에탄올 농도에 많이 좌우되는 것을 발

견했다.

Dotremont 등[10]은 소수성 제올라이트를 혼합한 PDMS 복합막을 이용하여 염화물계 탄화수소의 투과증발 거동을 연구하였다.

유기-무기 복합막은 구성 성분간의 상승작용으로 인하여 단일막보다 열적, 기계적으로 우수하고 막의 분리 성능을 개선시키는 효과가 있다는 사실이 밝혀진 바 있다[11].

PDMS는 강한 소수성을 나타내는 고분자이며, 고분자 내에 존재하는 큰 자유부피 때문에 특정성분에 대하여 높은 투과성을 나타내므로 분리막에 적합한 소재로 알려져 있다[12,13]. 또한, PDMS 분리막은 다양한 분자량과 점성을 가진 물질에 대해서도 분리가 가능하다는 장점을 가지고 있다[14]. PDMS 분리막은 유기물에 대해 높은 플럭스를 보이지만 선택도는 다소 낮은 단점을 가지고 있다. 분리공정의 특성은 주로 막의 선택도에 의존하기 때문에 PDMS 분리막을 통한 분리효과를 향상시키기 위해서 Silicalite-1과 같은 제올라이트 입자를 혼합물질로 사용한다[15]. 또한, Van der Bruggen 등[16]은 제올라이트를 사용하지 않은 PDMS 분리막에서는 막의 팽윤(swelling) 현상을 발견하였으며, Silicalite-1을 첨가한 PDMS 복합막에서는 막의 안정성이 상당 수준 증가하는 것을 확인한 바 있다. 강한 소수성을 나타내는 Silicalite-1 제올라이트를 PDMS 고분자에 첨가하여 분리막을 제조할 경우 제올라이트에 존재하는 수많은 세공으로 유기물이 선택적으로 흡착, 확산 현상을 통하여 투과할 뿐만 아니라, 제올라이트 입자가 고분자 체인 사이의 자유부피를 증가시켜 흡착된 유기물의 확산 속도가 증가할 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 소수성 제올라이트인 Silicalite-1 제올라이트를 합성하고, 이를 PDMS 고분자에 첨가하여 제조한 PDMS-Silicalite-1 복합막으로 수용액상의 농도변화 및 첨가한 제올라이트의 양 변화에 따른 투과증발 특성을 규명하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 재료 및 시약

Silicalite-1 제올라이트의 합성 및 분리막의 제조에 사용된 시약을 Table 1에 나타내었다. 시약은 별도의 정제 없이 사용하였다.

2-2. Silicalite-1 제올라이트 입자 합성

소수성 제올라이트인 Silicalite-1 제올라이트입자를 다음과 같은 과정을 통하여 합성하였다. 원료의 조성은 1 TPABr : 21 SiO₂ : 3 NaOH : 788 H₂O를 사용하였다[17]. 비커1에 물과 Ludox를 넣어 교반시켜 Si 용액을 준비하고, 비커2에 물, NaOH, TPABr(tetrapropyl ammonium bromide)을 넣어 교반하였다. 교반이 끝난 각각의 비커를 혼합하여 25 °C에서 24시간 동안 더 교반하였다. 혼합용액을 테프론 용기에 넣고, 고압반응기에 장착한 후 170 °C에서 8시간 동안 수열 합성하였다. 반응이 끝난 후에 Silicalite-1 분말을 세척한 후 건

Table 1. Chemicals for synthesis of zeolite and PDMS

Chemical	Specification	Manufacturer	Usage
NaOH	EP grade	Samchun(Korea)	Na source
Ludox AS 40	40 wt% SiO ₂	DuPont(U.S.A.)	Si source
Tetrapropyl ammonium bromide(TPABr)	EP grade	Aldrich(U.S.A)	template
Water	HPLC grade	Samchun(Korea)	water source
Sylgard 184A/B	EP grade	Dow Corning(U.S.A)	PDMS source

조하였다. Silicalite-1 분말은 주형물질인 TPABr을 제거하기 위하여 고온전기(AJ-SB6, Ahjeon Co., Korea)를 사용하여 20 °C로부터 하소 온도인 465 °C까지 0.39 °C/min으로 서서히 가열한 다음 465 °C에서 8시간 동안 소성하였다. 소성을 완료한 다음 0.4 °C/min으로 서서히 냉각하여 Silicalite-1 입자를 제조하였다. 하소 후 얻어진 분말은 구조를 확인하기 위하여 X-선 분말회절분석기(D/MAX-2200 Ultima/PC, Rigaku Co., Japan)를 사용하여 분석하였다. 합성된 분말의 입자의 크기를 작게 만들기 위하여 에탄올습식법으로 8시간 지르코늄 볼밀(Pulverisette 6, Fritsch GmbH, Germany)을 사용하였다. 입자의 크기는 레이저 회절 입도 분석기(NANOPHOX, Sympatec GmbH, Germany)를 사용하였다.

2-3. PDMS-Silicalite-1 복합막 제조

소수성 Silicalite-1 입자가 분산된 PDMS 복합막을 다음과 같은 과정을 통하여 제조하였다. 우선 PDMS 분리막의 제조에 필요한 베이스 물질인 Sylgard 184A(Dow Corning, U.S.A.)와 경화제인 Sylgard 184B(Dow Corning, U.S.A.)를 각각 10 g과 1 g을 용매 헥산 60 ml와 혼합하였다[18]. 이렇게 준비된 용액에 PDMS 무게 대비 0, 4, 6, 10 wt%의 Silicalite-1 입자를 넣어 제올라이트 질량이 서로 다른 PDMS 복합막을 제조하였다. 입자를 균일하게 분산시키기 위하여 혼합된 복합막 용액을 1시간 동안 초음파 처리하였다. 복합막의 지지체로 다공성 폴리술폰을 사용하였으며, 지지체의 양면 중 한 면은 테이프로 붙인 후 PDMS 용액에 담가 코팅하였다. 코팅 후 40 °C의 진공건조기에서 24시간 동안 보관하여 유기용매로 첨가된 헥산을 증발시켰다. 그 후에 110 °C 진공건조기에서 1시간 동안 열처리 과정을 거쳐 가교하였다. 오븐에서 꺼낸 후 직경 4.7 cm의 펀치를 이용하여 투과증발 장치에 사용할 수 있는 크기로 잘라 준비하였다.

2-4. 투과증발 실험

소수성 제올라이트가 혼합된 PDMS 분리막을 이용하여 부탄올/물 이성분계 혼합물에 대하여 다음과 같은 과정에 따라 투과증발 실험을 수행하였다. Fig. 1에 도식적으로 나타낸 바와 같이 투과증발 실험 장치를 설치하였다. 투과 증발 장치의 셀에 막을 설치하고, SUS 튜브관을 연결하였다. 준비된 혼합수용액을 탱크에 주입하였다. 공급수용액의 증발을 막기 위해 탱크 내부에 빈 공간이 생기지

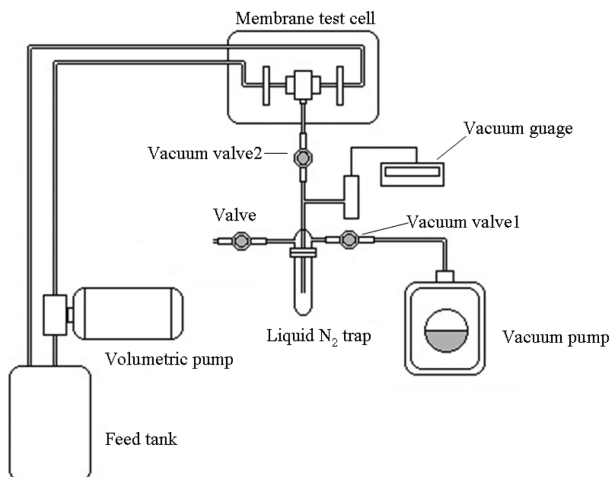


Fig. 1. A schematic diagram of pervaporation apparatus.

않도록 주의하면서 가득 채웠다. 공급수용액은 격막펌프(DMA-05, Daekyung Co., Korea)를 통하여 300 ml/min의 일정한 유속으로 공급되었고, 농도를 일정하게 유지하기 위해서 지속적으로 순환시켰다. 모든 실험의 운전 온도는 45 °C로 일정하게 유지하였다. 공급물의 n-부탄올 농도는 포화용해도 이하가 되도록 조절하였다. 물에 대한 n-부탄올의 용해도는 0.01 몰분율 정도로 낮기 때문에 공급물의 n-부탄올 농도는 0.016 몰분율 이하인 0.001, 0.005, 0.010, 0.015 몰분율이 되도록 준비하여 사용하였다. 실험에 사용된 막은 Silicalite-1이 각각 0, 4, 6, 10 wt% 첨가된 PDMS-Silicalite-1 복합막을 사용하였으며, 혼합액과 접촉하는 분리막의 유효면적은 11.93 cm²이다. 막의 투과측 압력은 진공펌프(GLD-051, ULVAC KIKO Inc., Japan)를 사용하여 약 0.2~0.3 torr를 유지하였고, 투과된 물질은 액체 질소 트랩을 통하여 수집하였다. 투과증발이 충분히 정상상태에 도달할 수 있도록 1시간 동안 혼합용액을 순환시키며 투과증발 실험을 수행하였다. 정상상태에 도달한 다음 새로운 트랩으로 교체하여 3시간 동안 투과증발 실험을 수행하였다. 실험이 완료되면 투과증발을 하기 전과 후의 트랩무게를 비교하였고, 투과된 물질의 농도를 분석하기 위해서 HPLC급 증류수 2 ml를 첨가하여 희석하였다. 투과된 물질의 농도 분석은 Porapak 칼럼이 설치되어 있는 가스크로마토그래피(M600D, Younglin Co., Korea)를 통하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Silicalite-1 입자의 분석

실험을 통하여 합성된 Silicalite-1과 참고문헌[19]에서 확인한 표준의 Silicalite-1의 XRD 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 합성된

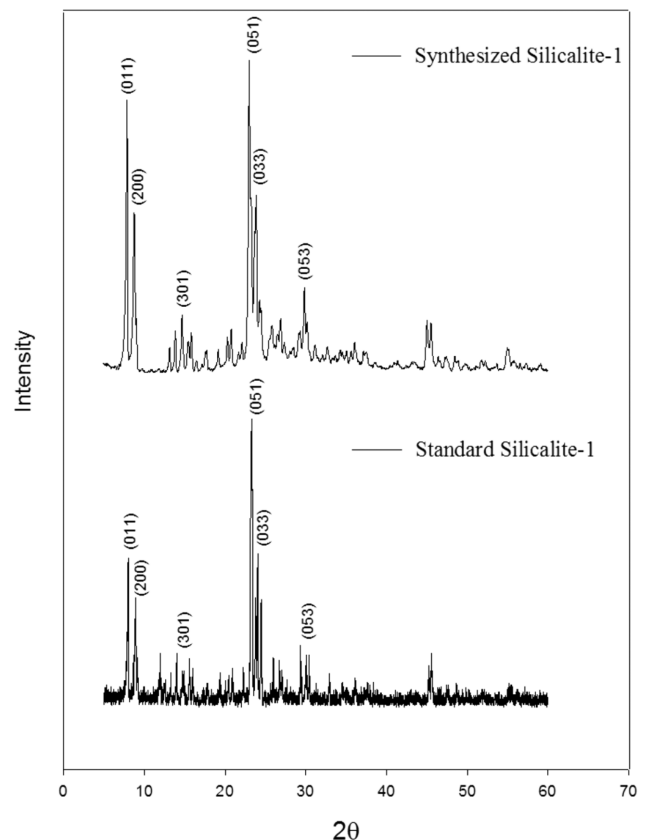


Fig. 2. XRD pattern of Silicalite-1 zeolite.

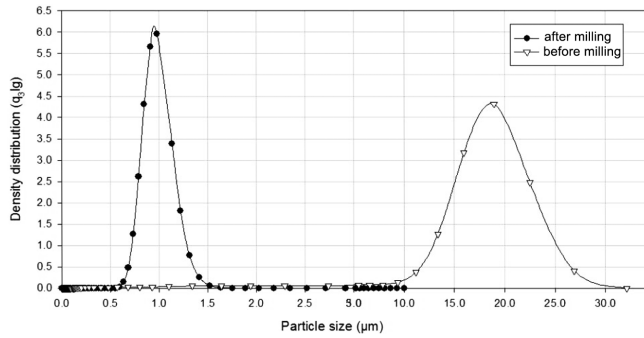
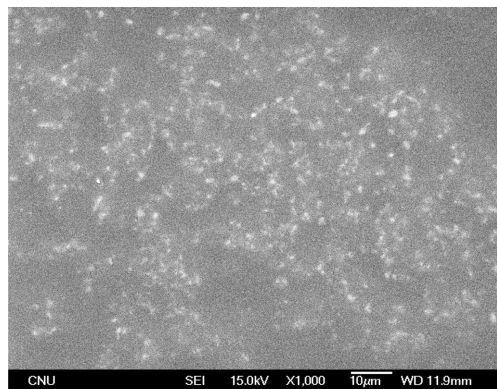


Fig. 3. Particle size distribution of Silicalite-1 zeolite before and after milling.

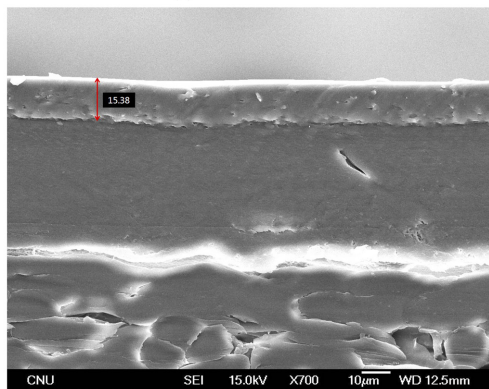
Silicalite-1은 표준 Silicalite-1의 XRD 패턴과 일치하였으며 따라서 MFI 구조임을 확인할 수 있었다. 분말의 입자 크기는 레이저 회절 입도 분석기를 통해 분석하였다. 분말의 효과를 알아보기 위하여 합성 직후의 입자 크기와 분말로 파쇄한 후의 입자 크기를 Fig. 3에 나타내었다. 이를 통해서 합성 직후와 분말 파쇄 후의 제올라이트 분말의 평균 입자크기는 각각 17.8 μm 와 0.95 μm 임을 확인하였다. 분말을 통한 분쇄 과정으로 약 1/20 정도로 입자크기가 줄어든 것을 알 수 있다. 이렇게 준비된 제올라이트 입자를 사용하여 두께가 수 μm 이하의 분리막을 합성하는데 어려움이 없을 것으로 판단하였다.

3-2. 합성된 복합막의 특징

합성된 PDMS-Silicalite-1 복합막의 정확한 두께와 막에 첨가된 입자의 분산 정도를 확인하기 위하여 복합막의 표면과 단면을 주사

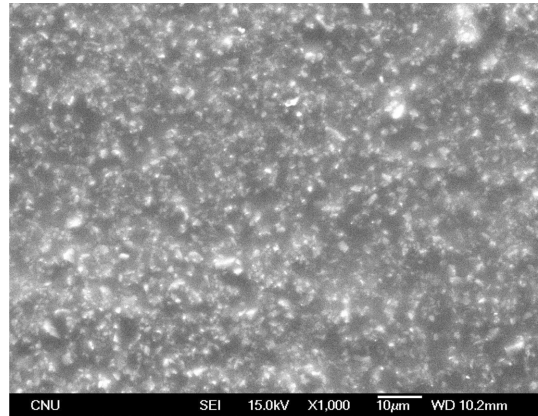


(a) surface view

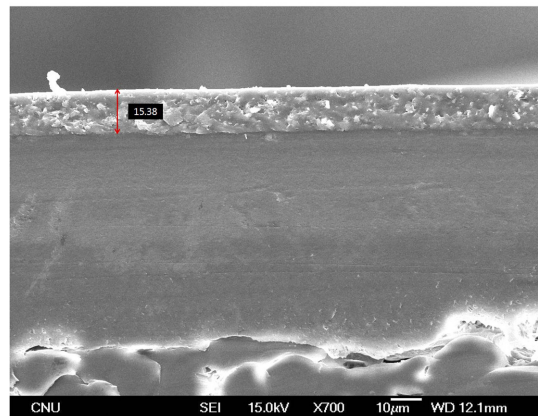


(b) cross-sectional view

Fig. 4. SEM images of composite membrane prepared with 4 wt% of Silicalite-1 particles.



(a) surface view



(b) cross-sectional view

Fig. 5. SEM images of composite membrane prepared with 10 wt% of Silicalite-1 particles.

전자 현미경으로 관찰하였다. 합성된 복합막의 Silicalite-1 함량은 각각 0, 4, 6, 10 wt%이고, 이 중 Silicalite-1 함량이 4, 10 wt%인 복합막의 SEM 사진을 Fig. 4와 5에 나타내었다. Fig. 4와 5에서 볼 수 있듯이 형성된 막의 코팅 두께는 약 15 μm 정도임을 확인할 수 있었다. 첨가된 제올라이트의 양이 많을수록 막의 표면에서 제올라이트 입자의 분산된 면적이 증가함을 확인할 수 있었다.

3-3. n-부탄올/물 혼합물의 투과증발

합성된 PDMS-Silicalite-1 복합막의 분리 성능을 나타내는 인자인 투과플럭스와 선택도는 다음과 같은 식을 이용하여 구하였다.

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

$$\text{선택도} = \frac{y_b/y_w}{x_b/x_w} \quad (2)$$

식 (1)과 (2)에 표현된 P는 투과된 질량(g), A는 투과 면적(m^2), t는 투과 시간(hr), y_b 는 투과측 부탄올 물분율, y_w 는 투과측 물 물분율, x_b 는 공급측 부탄올 물분율, x_w 는 공급측 물 물분율을 의미한다.

공급물의 n-부탄올 농도 및 첨가한 Silicalite-1의 양에 따른 투과 특성을 알아보기 위해서 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 총 투과플럭스와 투과측 부탄올 농도를 공급측 부탄올 농도의 함수로 나타내었다. 공급물의 n-부탄올 농도가 증가함에 따라서 총 투과플럭스와 투과측

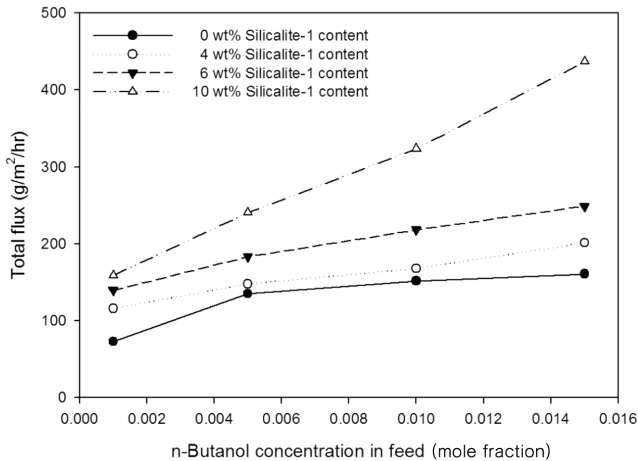


Fig. 6. Total fluxes during pervaporation by PDMS-Silicalite-1 composite membrane.

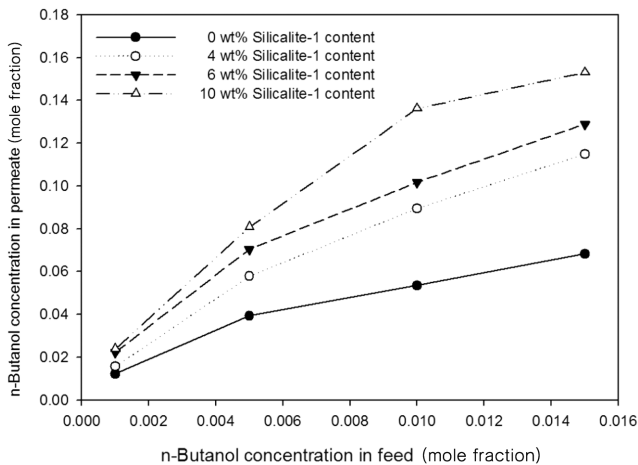


Fig. 7. Permeate butanol concentration versus feed concentration with the weight percentage of Silicalite-1 in the membrane matrix.

부탄올 농도가 증가함을 관찰할 수 있었다. 또한 막에 첨가한 Silicalite-1의 양이 증가하면서 일정한 공급측 부탄올 농도 조건에서 총 투과플럭스와 투과측 부탄올 농도가 증가하였다. 따라서 플럭스는 첨가된 Silicalite-1의 양에 의해서 매우 큰 영향을 받는다고 해석할 수 있다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 Silicalite-1를 첨가하지 않은 막의 경우에는 공급농도가 증가함에 따라 총 투과플럭스가 상대적으로 조금씩 증가하였지만 첨가된 Silicalite-1의 양이 증가할수록 공급농도의 증가에 대한 총 투과플럭스의 증가폭이 점차 가파르게 커지는 것을 확인할 수 있다. 이는 Silicalite-1가 분산된 분리막의 경우 순수 PDMS에 비하여 부탄올에 대한 더 강한 흡착력을 지니기 때문에[21,22] 그 결과 더 많은 부탄올 분자들이 분리막 내에서 확산투과하게 될 것으로 사료된다. 이로 인하여 고분자 체인들 사이의 자유부피들은 더 크게 팽창되고 이러한 공간을 통하여 물 분자와 부탄올 분자들은 보다 쉽게 확산되고, 따라서 총 투과플럭스가 증가하는 것으로 사료된다. 이러한 현상은 Silicalite-1의 첨가량이 증가할수록 동일한 이유로 더욱 커질 것으로 판단된다. Fig. 7에서도 유사한 경향을 보였다. 이러한 투과거동은 부탄올의 투과 메커니즘을 통하여 예측할 수 있다. 즉 부탄올의 투과량은 분리막 표면에서 선택적 흡착, 분리막 내부에서의 확산 그리고 공급측과 투

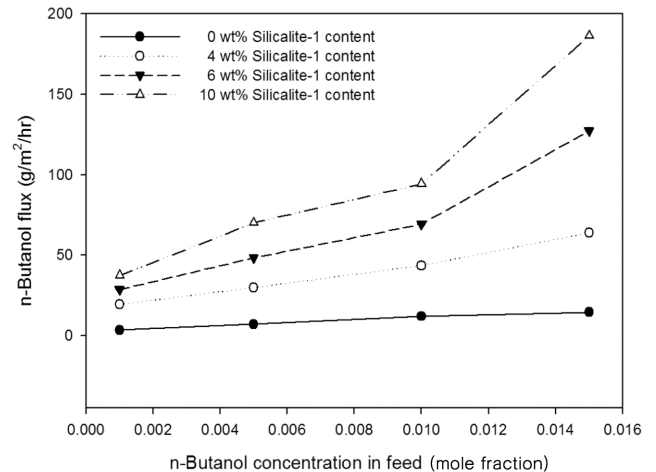


Fig. 8. Fluxes of n-butanol during pervaporation by PDMS-Silicalite-1 composite membrane.

과측의 부분압력차이로 나타나는 투과구동력에 의하여 영향을 받는다. 따라서 부탄올 농도가 증가하면 높은 구동력 차이로 부탄올 투과량이 증가할 것으로 예상되고 상대적으로 물의 투과량은 소폭 감소할 것으로 예상된다. 또한 Silicalite-1 양이 증가하면 막 표면에서의 흡착과 내부에서의 확산속도 증가가 예상되며 결과적으로 투과측의 부탄올 농도가 높아질 것으로 예측된다.

이해를 돕기 위해서 Fig. 8에 공급수용액의 부탄올 농도 및 첨가한 Silicalite-1의 양에 따른 부탄올 플럭스를 나타내었다. Silicalite-1를 첨가하지 않은 막에서는 공급물의 n-부탄올농도가 증가하여도 부탄올 플럭스는 아주 미미한 정도로 증가함을 관찰할 수 있다. 그러나 첨가한 Silicalite-1의 양이 증가할수록 공급물의 n-부탄올농도가 증가함에 따라 부탄올 플럭스는 가파르게 증가하였다. PDMS-Silicalite-1 복합막의 형상학적 구조를 관찰하면 표면과 내부에 투입된 Silicalite-1 양에 따라 비례적으로 Silicalite-1 입자들이 분산됨을 알 수 있다. 따라서 표면에 노출된 Silicalite-1 입자들은 그 물리화학적 특성상 부탄올을 선택적으로 강하게 흡착한 것으로 판단되며, 그 결과 표면적당 흡착량 증가로 투과플럭스의 증가가 예측된다. 그뿐만 아니라 Silicalite-1 입자들은 PDMS 고분자 체인사이에 존재하는 자유부피를 보다 크게 인위적으로 형성 및 유지함으로써 흡착된 부탄올 분자들이 더 빠른 속도로 확산될 것으로 사료된다. 결과적으로 부탄올의 투과플럭스는 첨가된 Silicalite-1의 양이 많을수록 증가하는 것으로 판단된다. 이러한 실험적 관찰은 Fouad 등 [23]이 제시한 반경험식에 따라 해석이 가능할 것으로 사료된다. 즉 그들은 일정한 양의 Silicalite-1이 분산된 PDMS의 경우 투과플럭스를 순수한 PDMS를 통한 플럭스와 분산된 Silicalite-1에 의해 발생하는 투과플럭스의 합으로 나타내었다. 각각을 통한 투과플럭스를 부탄올 농도의 함수로 나타내어 반경험식을 제시하였다. 이들이 제시한 반경험식에 따르면 일정한 부탄올 농도에서 첨가된 Silicalite-1 양이 증가하면 이를 통한 부탄올플럭스의 증가가 예측되며 따라서 총 투과된 부탄올플럭스가 증가한 것으로 사료된다. Zhou[24] 등은 Silicalite-1 입자가 일정량인 65 wt%로 분산된 PDMS 복합막을 제조하여 다양한 유기물에 대한 투과증발 현상에 대하여 보고하였다. 45 °C에서 공급액의 부탄올 농도가 1.0 wt%일 경우 부탄올 투과플럭스가 15 g/m²/hr라고 보고하였다. 1.0 wt% 부탄올 농도는 약 0.0025 몰분율에 해당되며, 이에 상응하는 부탄올

농도에서 본 연구에서 제조한 10 wt%의 Silicalite-1이 함유된 PDMS 복합막을 통한 부탄올 투과플럭스는 $50 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ 이었다. 서로 다른 양의 Silicalite-1 입자가 함유된 PDMS 복합막이기 때문에 직접적인 비교는 어려운 것으로 판단되나, 본 연구에서 제조한 복합막의 평균 두께가 $15 \mu\text{m}$ 로서 Zhou 등의 $80 \mu\text{m}$ 에 비하여 매우 얇아 Silicalite-1 양이 적음에도 불구하고 더 큰 값을 나타낸 것으로 판단된다. 부탄올의 투과플럭스는 Silicalite-1의 양뿐만 아니라 분산된 Silicalite-1의 입자 크기에 따라 매우 큰 영향을 받기 때문에 이를 고려하여 비교 분석하여야 하는 어려움이 따른다. 본 연구에서는 타 논문에서 사용한 상용화 입자 크기보다 작은 크기의 입자를 사용하여 차별화하고자 하였으며, 제올라이트의 변화량이 직접적으로 부탄올 플럭스에 미치는 영향을 관찰함으로써 타 연구와의 차별성을 얻고자 하였다.

공급수용액의 부탄올농도와 첨가된 Silicalite-1의 양에 따른 선택도를 Fig. 9에 나타내었다. 선택도는 공급수용액의 부탄올 농도가 증가함에 따라서 감소하였다. 이런 결과는 선택도를 구하는 식 (2)를 통해서 해석할 수 있을 것으로 생각된다. 즉 전형적으로 4 wt%의 Silicalite-1이 분산된 PDMS 복합막의 경우 수용액상의 부탄올 농도가 0.001 몰분율에서 0.015 몰분율로 증가할 경우 투과측 부탄올의 농도는 각각 0.015 몰분율에서 0.11 몰분율로 증가하였다. 식 (2)에 따르면 부탄올 농도가 0.001 몰분율의 경우 선택도는 $\frac{0.015/0.985}{0.001/0.999} = \frac{B}{A}$ 로 나타나며 그 결과는 약 15 정도이다. 그러나 부탄올 농도가 0.015 몰분율인 경우 선택도는 $\frac{0.11/0.89}{0.015/0.985} = \frac{D}{C}$ 로서 약 8의 값을 나타낸다. 두 경우에 대한 분모항을 비교하면 A에서 C로 약 15배 만큼 증가하였으나 분자항을 비교하면 B에서 D로 약 8배 만큼 증가함을 알 수 있다. 따라서 분모항의 증가폭보다 분자항의 증가폭이 작고 따라서 선택도가 감소한 것으로 판단된다. 그러나 Silicalite-1의 첨가량이 증가할수록 일정한 수용액 부탄올 농도의 경우 선택도가 크게 증가하였음을 알 수 있다. 예상할 수 있는 바와 같이 Silicalite-1의 양이 증가하면 투과측의 농도가 큰 쪽으로 상승한다. 따라서 동일한 수용액상의 부탄올 농도로 인하여 식 (2)의 분모항은 변함이 없는데 반하여 투과측을 나타내는 분자항은 큰 쪽으로 증가하여 결과적으로 선택도가 크게 증가한 것으로 판단된다. 발효공정의 경우 부탄올의 농도가 증가함에 따라 발효미생물의 대사 작용이 점점 둔

화되므로 발효과정에서 생성된 부탄올을 즉각적으로 분리할 필요가 있다. 또한 바이오부탄올 생산에 사용되고 있는 미생물의 경우 부탄올을 포함한 유기화합물의 농도가 20 g/l 를 상회하면 세포대사 활동이 정지된다고 알려져 있다[23]. 이와 같은 이유로 발효공정에서 부탄올의 농도를 가능한 한 낮은 범위로 유지해야 한다. Fig. 9에서 확인할 수 있듯이 부탄올의 농도가 낮을수록 선택도가 상대적으로 높기 때문에 부탄올의 농도를 낮게 유지해야 하는 발효공정에서 부탄올을 생성 즉시 낮은 농도에서 즉각적으로 제거하는 것이 적절하다고 판단된다. 상기한 실험결과를 종합적으로 해석하면 합성된 PDMS-Silicalite-1 복합막을 부탄올 농도가 상당히 낮은 발효액으로부터 분리 회수하는데 유용하게 활용할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

평균 입자 크기가 $0.95 \mu\text{m}$ 인 소수성 Silicalite-1 제올라이트 입자를 합성하고, 합성된 입자를 PDMS에 분산하여 다공성 폴리술폰 지지체 위에 코팅하여 PDMS-Silicalite-1 복합막을 제조하였다. SEM 분석 결과 형성된 막의 코팅 두께는 약 $15 \mu\text{m}$ 정도이며, 폴리술폰 지지체의 두께는 $46 \mu\text{m}$ 임을 확인할 수 있다. 이렇게 합성한 PDMS-Silicalite-1 복합막을 사용하여 n-부탄올 농도가 0.001~0.015 몰분율인 수용액으로부터 n-부탄올을 선택적으로 분리하고자 투과증발 실험을 45°C 에서 수행하였다. PDMS에 분산된 Silicalite-1의 양이 증가할수록 n-부탄올의 투과증발 특성을 관찰한 결과 강한 소수성을 나타내는 Silicalite-1에 대한 n-부탄올의 친화력으로 인하여 n-부탄올의 투과플럭스가 크게 증가함을 알 수 있었다. 이로 인하여 투과측의 n-부탄올 농도도 0.07 몰분율에서 0.15 몰분율로 급격하게 증가하였고, 결과적으로 선택도도 4.8에서 11.8로 크게 향상됨을 확인할 수 있었다. 수용액 내의 n-부탄올 농도가 0.001 몰분율에서 0.015 몰분율로 변화함에 따라 n-부탄올의 투과플럭스는 37.3에서 $186.3 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ 으로 급하게 증가하지만 선택도는 24.5에서 11.8로 비교적 서서히 감소함을 알 수 있었다. 따라서 발효액으로부터 n-부탄올을 투과증발로 분리할 경우 투과플럭스와 선택도를 최적으로 설계할 수 있는 수용액의 n-부탄올 농도를 유지함이 필요할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 충남대학교에서 시행한 BK21 대덕특구연계 에너지 환경소재 혁신 인력 양성 사업단의 지원으로 수행하였습니다.

사용기호

- A : 투과면적(m^2)
- J : 부탄올 플럭스($\text{g/m}^2/\text{hr}$)
- P : 투과된 질량(g)
- t : 투과시간(hr)
- x_b : 공급측 부탄올 몰분율
- x_w : 공급측 물 몰분율
- y_b : 투과측 부탄올 몰분율
- y_w : 투과측 물 몰분율

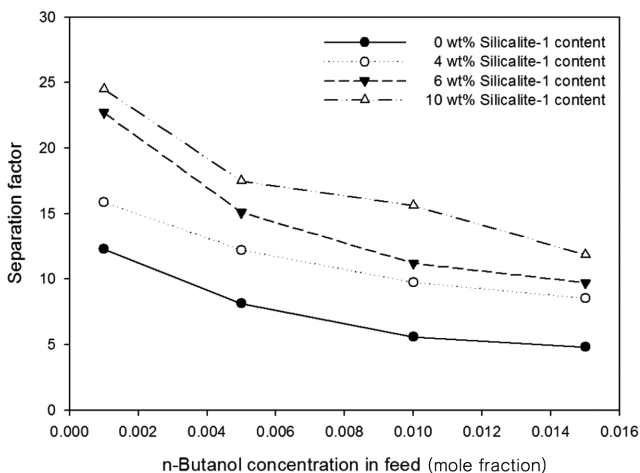


Fig. 9. Separation factor as a function of feed butanol concentration with the weight percentage of Silicalite-1 in the membrane matrix.

참고문헌

1. Sang, B. I. and Kim, Y. H., "Production of Biobutanol as Automobile Fuel for the Next Generation," *News Inf. Chem. Eng.*, **26**(6), 704(2008).
2. Lee, Y. M., "Pervaporation of Organic Liquid Mixtures Through Polymer Membranes," *Polymer*, **13**(1), 3(1989).
3. Brun, J. P., Larchet, C., Bulvestre, G. and Auclair, B., "Sorption and Pervaporation of Dilute Aqueous Solutions of Organic Compounds through Polymer Membranes," *J. Membr. Sci.*, **25**(1), 55 (1985).
4. Lee, Y. M., Bourgeois, D. and Belfort, G., "Sorption, Diffusion and Pervaporation of Organics in Polymer Membranes," *J. Membr. Sci.*, **44**(2-3), 161(1989).
5. Kim, H. J., Song, Y. S. and Min, B. R., "The Study on the Recovery of Volatile Organic Components by Pervaporation," *Membrane Journal*, **9**(1), 51(1999).
6. Nunes, S. P., Peinemann, K. V., Ohlrogge, K., Alpers, A., Keller, M. and Pires, A. T. N., "Membranes of Poly(ether imide) and Nanodispersed Silica," *J. Membr. Sci.*, **157**(2), 219(1999).
7. Jia, M., Peinemann, K. V. and Behling, R. D., "Molecular Sieving Effect of The Zeolite-filled Silicone Rubber Membrane in Gas Permeation," *J. Membr. Sci.*, **57**(2-3), 289(1991).
8. Ikegami, T., Negishi, H., Kitamoto, D., Sakaki, K., Imura, T., Okamoto, M., Idemoto, Y., Koura, N., Sano, T., Haraya, K. and Yanagishita, H., "Stabilization of Bioethanol Recovery with Silicone Rubber-Coated Ethanol-Permeable Silicalite Membranes by Controlling the PH of Acidic Feed Solution," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **80**(4), 381(2005).
9. Dobrak, A., Figoli, A., Chovau, S., Galiano, F., Simone, S., Vankelecom, I.F.J., Drioli, E. and Van der Bruggen, B., "Performance of PDMS Membranes in Pervaporation : Effect of Silicalite Fillers and Comparison with SBS Membranes," *J. Colloid Interface Sci.*, **346**(1), 254(2010).
10. Dotremont, C., Goethaert, S. and Vandecasteele, C., "Pervaporation Behaviour of Chlorinated Hydrocarbons through Organophilic Membranes," *Desalination*, **91**(2), 177(1993).
11. Joly, C., Goizet, S., Schrotter, J. C., Sanchez, J. and Escoubes, M., "Sol-gel Polyimide-Silica Composite Membrane : Gas Transport Properties," *J. Membr. Sci.*, **130**(1-2), 63(1997).
12. Choi, S. H., Kim, J. H. and Lee, S. B., "Sorption and Permeation Behaviors of a Series of Olefins and Nitrogen Through PDMS Membranes," *J. Membr. Sci.*, **299**(1-2), 54(2007).
13. Zhao, C., Li, J., Qi, R., Chen, J. and Luan, Z., "Pervaporation Separation of N-heptane/Sulfur Species Mixtures with Polydimethylsiloxane Membranes," *Sep. Purif. Technol.*, **63**(1), 220(2008).
14. Pereira, C. C., Habert, C. A., Nobrega, R. and Borges, C. P., "New Insights in the Removal of Diluted Volatile Organic Compounds from Dilute Aqueous Solution by Pervaporation Process," *J. Membr. Sci.*, **138**(2), 227(1998).
15. Zbik, M. S. and Frost, R. L., "PDMS Spreading Morphological Patterns on Substrates of Different Hydrophilicity in Air Vacuum and Water," *J. Colloid Interface Sci.*, **344**(2), 563(2010).
16. Dotremont, C., Brabants, B., Geeroms, K., Mewis, J. and Vandecasteele, C., "Sorption and Diffusion of Chlorinated Hydrocarbons in Silicalite-Filled PDMS Membranes," *J. Membr. Sci.*, **104**, 109(1995).
17. Ahn, H. S. and Lee, Y. T., "Pervaporation of Dichlorinated Organic Compounds through Silicalite-1 Zeolite Membrane," *J. Membr. Sci.*, **279**, 459(2006).
18. Ryu, B. H., Chang, B. J., Kim, J. H. and Kim, W. N., "Pervaporative Recovery of Bio-butanol through Dense- and Composite-type PDMS Membranes," *Membrane Journal*, **19**(2), 157(2009).
19. Guth, J. L., Kessler, H. and Wey, R., "New Route to Pentasil-Type Zeolites Using a Non Alkaline Medium in the Presence of Fluoride Ions," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 121(1986).
20. Bowen, T. C., Li, S., Noble, R. D. and Falconer, J. L., "Driving Force for Pervaporation through Zeolite Membranes," *J. Membr. Sci.*, **225**, 165(2003).
21. Gomes, D., Nunes, S. P. and Peinemann, K. V., "Membranes for Gas Separation Based on Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-Silica Nanocomposites," *J. Membr. Sci.*, **246**, 13(2005).
22. He, Z., Pinnau, I. and Morisato, A., "Nanostructured Poly(4-methyl-2-pentyne)/Silica Hybrid Membranes for Gas Separation," *Desalination*, **146**, 11(2002).
23. Fouad, E. A. and Feng, X., "Pervaporative Separation of N-butanol from Dilute Aqueous Solutions using Silicalite-Filled Poly(dimethyl siloxane)Membranes," *J. Membr. Sci.*, **339**, 120(2009).
24. Zhou, H., Su, Y., Chen, X. and Wan, Y., "Separation of Acetone, Butanol and Ethanol(ABE) from Dilute Aqueous Solutions by Silicalite-1/PDMS Hybrid Pervaporation Membranes," *Sep. Purif. Technol.*, **79**(3), 375(2011).