

## Siloxane 유-무기 복합막 제조와 투과증발법을 이용한 Acetone-Butanol-Ethanol (ABE) 용액에서 부탄올의 분리

지기용 · 이용택<sup>†</sup>

경희대학교 화학공학과  
446-701 경기도 용인시 기흥구 서천동 1  
(2013년 6월 7일 접수, 2013년 6월 27일 수정본 접수, 2013년 7월 5일 채택)

### Preparation of Organic/Inorganic Siloxane Composite Membranes and Concentration of n-butanol from ABE Solution by Pervaporation

Ki Yong Jee and Yong Taek Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Kyung Hee University,  
1 Seocheon-dong, Giheng-gu, Yongin-si, Gyeonggi 449-701, Korea  
(Received 7 June 2013; Received in revised form 27 June 2013; accepted 5 July 2013)

#### 요 약

본 연구에서는 투과증발 공정에서 지지체에 따른 투과특성의 차이를 알아보기 위해 고분자 지지체 복합막과 세라믹 지지체 복합막을 제조하였다. 고분자 지지체로는 polyvinylidene fluoride (PVDF)를 사용하였으며 세라믹 지지체로는  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하였다. 활성층으로는 각각의 지지체에 고무상 고분자인 polydimethoxysilane (PDMS)를 코팅하였다. 제조한 복합막의 구조와 특성을 살펴보기 위해 SEM, contact angle, XPS로 분석하였으며, 이를 투과증발 공정에 적용하여 다성분계의 혼합용액에서 복합막의 지지체에 따른 투과 특성을 알아보았다. 투과 증발 실험 결과 세라믹 지지체 복합막의 투과 플럭스는  $250.87 \text{ g/m}^2\text{h}$ 로 고분자 지지체 복합막의  $159.64 \text{ g/m}^2\text{h}$  보다 높은 투과 플럭스를 나타내었다. 그러나 선택도의 경우 고분자 지지체 복합막이 31.98로 20.66인 세라믹 지지체 복합막보다 더 높게 나타나는 것을 확인하였다.

**Abstract** – In this paper, polymer composite membranes and ceramic composite membranes were prepared in order to compare differences in pervaporation performances relative to the support layers. PVDF was used for the polymer support layers, and  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  was used for the ceramic support layers. For active layer was coated for PDMS, which is a rubbery polymer. The characterization of membranes were analysed by SEM, contact angle, and XPS. We studied performances relative to the composite membrane support layers in the ABE mixture solutions. The results of the pervaporation, the flux of the ceramic composite membrane was shown to be  $250.87 \text{ g/m}^2\text{h}$ , which was higher than that of polymer composite membranes, at  $159.64 \text{ g/m}^2\text{h}$ . However, it was determined that the separation factor of the polymer composite membranes was 31.98 which were higher than that of the ceramic composite membranes, at 20.66.

Key words: Organic-inorganic Composite Membrane, Pervaporation, ABE Fermentation, Butanol Concentration, Polydimethoxysilane

#### 1. 서 론

신재생에너지 중 바이오 에너지는 석유와 달리 재생 가능한 바이오매스로부터 생산되므로 원료의 고갈 문제가 없을 뿐 아니라 이산화탄소 낮출효과가 있다. 바이오 액체연료 생산기술에서 바이오 부탄올은 2세대 액체 연료일 뿐 아니라 산업적으로 원료를 공급 해줄 수 있는 이점을 가지고 있는 물질이다. 특히 에탄올에 비하여 탄소

수가 2개 더 많기 때문에 높은 에너지 밀도를 가지고 있으며, 물과 용해되지 않아 여러 공정 라인에 부식을 야기하지 않고 그대로 이용 가능하다. 또한 휘발유 및 디젤의 파이프 및 컨테이너 등을 통해서 수송될 수 있기에 부탄올은 휘발유를 대체할 수 있는 매우 적합한 연료 물질이다[1].

그러나 바이오 부탄올을 생산하는 공정인 acetone-butanol-ethanol (ABE) 발효 공정은 발효되어 생성되는 용매 아세톤, 부탄올, 에탄올의 농도비 3:6:1로 최대  $20 \text{ g/L}$ 를 초과하지 않는 낮은 양으로 생산되고 있다. 또한 바이오 부탄올의 경우 공비점 온도의 형성과 물과 부탄올의 끓는점이 서로 근접하여 단순한 분별 증류로 분리하기 어렵

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: yongtlee@khu.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 경희대학교 정석진 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

다[2]. 따라서 바이오 에탄올과 같은 수준으로 최종 농도 및 생산성이 증가되어야만 기술운을 대체할 수 있는 연료가 될 수 있다. 부탄올 생산성 및 농도의 증가를 막는 요인 중 대표적인 것이 부탄올 자체의 독성에 의한 미생물저해 현상이다. 한편, 발효에 의해 생산되는 부탄올의 농도가 매우 낮아, 분리정제 시 에너지가 과다하게 사용되어 상용화의 문제점이 발생한다. 그 결과 부탄올의 생산성과 최종 농도를 높일 수 있는 에너지 절감형 분리 정제기술의 개발이 필요하다. 기존의 농축 분리 방법에는 gas stripping 공정, 액-액 추출 공정 (liquid-liquid extraction), perstraction 공정이 있는데, 그 중에서도 투과증발(pervaporation) 공정은 증발과정에서 분리막을 사용하기 때문에 분리효율이 높고 에너지 소비가 적어 부탄올을 분리하는 방법으로 가장 적합하다[3]. 투과증발 공정에 사용되는 분리막은 기계적 강도를 위해 한외여과 막이나 정밀여과 막 정도의 기공크기를 갖는 비대칭의 고분자 지지막에 관한 연구가 주로 이루어져 왔다[4]. 그 중 polyvinylidene fluoride (PVDF)는 비대칭구조를 갖는 물질 중 하나이며 화학적, 열적으로 우수한 안정성으로 한외여과막(UF), 정밀여과막(MF), 투과증발막에서 일반적으로 사용하고 있는 고분자 물질이다.

하지만 현재 주로 사용되고 있는 유기 막은 열적, 기계적, 화학 및 생물학적 안정성이 낮고 세척에 의한 재생성이 용이하지 않기 때문에 차후 이들을 대체하여 모든 조업 조건하에서 효율적으로 장기간 사용될 수 있는 세라믹 막의 개발이 요구되고 있는 실정이다[5]. 유기 막에 비해 세라믹 막은 우수한 열적 안정성, 기계적 강도, 내 화학성 및 공정 운전 시 넓은 조업 압력범위, 막 오염 시 오염물의 처리 용이성 등 여러 장점 때문에 가혹한 환경 조건하에서 분리 전제가 요구되는 산업분야에 유용하게 이용될 수 있다. 그러나 지금까지 높은 제조 단가, 까다로운 제조공정 등의 이유로 대량생산이 용이하지 못했고 상업적 적용 면에서 많은 제약을 받아 왔다. 하지만 세라믹 막은 고온에서도 막의 미세구조가 크게 변형되지 않을뿐더러 열 충격 저항성 등이 크기 때문에 고온에서의 분리공정에 제한을 받지 않는 열적 안정성이 좋다. 최근에는 식품산업 및 바이오산업에서도 세라믹 막에 대한 연구가 진행 중에 있으며 특히 신재생 에너지원 중에서 바이오 에너지의 이용기술에서도 많이 연구되고 있다[6,7].

유기물 분리, 농축에 사용되는 막의 활성층 소재로는 소수성 성질이 아주 강하여 높은 선택도를 가지는 동시에 열적, 화학적 안정성도 만족시켜 주는 silicone 고분자 등이 막 소재로 사용되고 있다[8-11].

따라서 본 연구에서는 부탄올을 선택적으로 분리하기 위한 투과증발 막의 지지체 특성에 따른 투과 특성을 확인하기 위해 열화학적 안정성이 우수한 비대칭구조의 PVDF를 상전이 공정을 통해 고분자 지지체를 제조하였다. 세라믹 지지체로는 기계적 강도가 우수한 alumina를 사용하였다. 또한 고분자와 세라믹 지지체 위에 활성층으로 고무상 고분자인 polydimethylsiloxane (PDMS)을 표면에 각각 코팅하여 복합막을 제조하였다. 제조한 복합막의 성능을 평가하기 위해 ABE 혼합액에서의 부탄올의 투과특성을 투과증발 공정을 통하여 평가하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 재료 및 시약

본 연구에서는 고분자 지지체 제조를 위해 polyvinylidene fluoride (PVDF, Solef<sup>®</sup> 1015/1001, Solvay), 용매로 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP, 99.5%), 비용매로 DI water를 사용하였다. 또한 단일 세라믹

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체의 제조에는 평균 공경이 0.5  $\mu$ m, 알루미나 파우더 (Alcoa A-16, 99.9%),  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 지지체의 제조에는 aluminum isopropoxide (AIP, Aldrich, 98%)와 첨가제 polyvinylalcohol (PVA, Merck)를 사용하였다.

고분자와 세라믹 지지체의 활성층 코팅을 위해 PDMS (Dow Corning<sup>®</sup> DC 184, Dow chemical)를 사용하였으며 용매로 사용된 시약으로 n-hexane (Deajung, 95%)사용하였다. 그밖에 시약으로는 n-butanol (Deajung, 99.5%), methanol (Deajung, 99%), acetone (Deajung, 99.5%), ethanol (Deajung, 99.5%)을 전혀 사용하지 사용하였다.

### 2-2. 지지체 제조

#### 2-2-1. 고분자 지지체 제조

고분자 지지체 PVDF는 불순물을 완전히 제거하기 위해 80 °C에서 24시간 건조한 후, PVDF 16 wt%와 NMP 84%를 혼합하여 용액을 제조하였다. 완전한 혼합을 위해 질소 분위기에서 40 °C에서 24시간 이상 교반하였다. 제조한 용액을 polyester 부직포(AWA PAPER MFG CO. LTD)에 200  $\mu$ m의 두께를 갖는 casting knife로 도포한 후, 용매 증발 과정을 거치고, 증류수 응고조에 응고시켰다. 남아있는 용매를 완전히 제거하기 위해서 24시간 이상 침지시켜 고분자 지지체를 제조하였다.

#### 2-2-2. 세라믹 지지체의 제조

세라믹 지지체를 제조하기 위해  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 증류수를 일정한 비율로 혼합하여 stainless steel mold에 일정한 조건으로 성형하였다. 성형된 알루미나 디스크는 소결 시 갑작스러운 온도변화에 따른 파손을 방지하기 위하여 상온에서 건조시킨 후, 1260 °C 까지 1 °C/min의 속도로 승온한 다음 30시간 동안 유지하여  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체를 제조하였다. 제조한  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체의 제조 공정을 Fig. 1에 나타내었다.

제조한  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체 위에 중간층인  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형성은 AIP와 첨가제 PVA 용액을 혼합하여 보헤마이트 졸 코팅용액을 제조하고 제조한  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체를 dip coating 방법으로 코팅하여  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세라믹 지지체를 제조하였다. 제조한 지지체를 40 °C에서 24시간 건조시킨 후, 600 °C까지 가열한 후 3시간 동안 유지하였다. 코팅 시 지지체 표면에 발생할 수 있는 핀홀이나 균열과 같은 결함을 최소화하기 위하여 2회 코팅을 실시하여 세라믹 지지체  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조하였다. 보헤마이트 졸 및  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합 지지체를 제조하기 위한 실험방법을 Fig. 2에 나타내었다.

### 2-3. 활성층 코팅

제조한 지지체의 활성층으로는 실록산계 고분자인 PDMS를 사용하였다. 고무상 고분자인 PDMS는 폴리실록산계 고분자와 경화제로 이루어진 이액형을 사용하였다. PDMS 코팅 용액은 고분자와 경화제 10:1의 무게 비율로 n-hexane에 희석하여 30 wt% 용액을 만들어 사용하였다. 고분자 지지체인 PVDF를 유리판에 부착하여 PDMS 용액을 흘려주어 코팅하였다. PDMS를 코팅한 막을 상온에서 15분 건조 후, 진공오븐에서 100 °C에서 2시간 경화시켰다. 제조한 막의 미

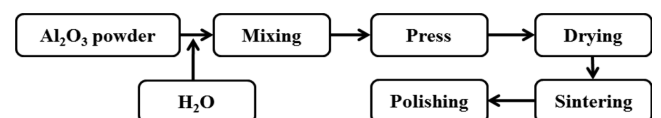


Fig. 1. Schematic of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support procedure.

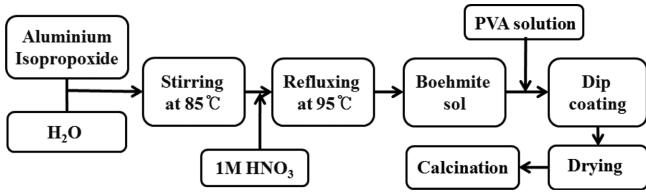


Fig. 2. Schematic of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  intermediate support procedure.

반응물을 완전히 제거하기 위해 증류수에서 24시간 이상 침지시켜 복합막을 제조하였다.

2-4. 투과증발막 분석

제조된 고분자 및 세라믹 복합막의 단면 구조를 살펴보기 위해 전 계 방출형 주사전자현미경(FE-SEM, Carl Zeiss Model LEOSUPRA 55)을 이용하여 막의 표면 및 단면의 미세구조를 분석하였다. 또한 제조한 지지막 위에 PDMS 복합막이 일정하게 코팅되었는지 확인하기 위하여 X선 광전자 분광분석기(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) K-Alpha (thermo electron)를 이용하여 제조한 막의 표면의 원소의 화학결합상태를 분석하였다. 막의 표면의 특성을 알아보고자 contact angle (FTA-200, First Ten Angstroms)을 측정하였다. 또한 제조한 지지체의 기공 특성을 알아보기 위하여 AutoPore IV 9500 V1.05 (Micromeritics Instrument Corp.)을 이용하여 기공분포도를 측정하였다.

2-5. 투과특성 평가

모든 투과증발 공정은 막의 안정화를 위해 일정 시간 운전한 후에 실험을 시행하였으며 Fig. 3에 실험에 사용된 장치를 나타내었다. 실험이 끝난 후, cold trap에서 잔류 부탄올의 회수를 위해 실온으로 방치한 후, 회수된 전체 투과 플럭스를 측정하였다. 또한 butanol의 분리계수를 알아보기 위해서 gas chromatography (GC, ACME 6000, Young Lin Instrument Co. Ltd.)를 사용하여 butanol의 permeate flux와 separation factor를 측정하였다. Permeate flux (J)와 separation factor (a)를 다음 식과 같이 나타내었다.

$$J = \frac{Q}{A \cdot T} \tag{1}$$

$$\alpha = \frac{y/(1-y)}{x/(1-x)} \tag{2}$$

여기서 Q는 실험 후 투과한 무게(g), A는 막의 면적(m<sup>2</sup>), T는 시간

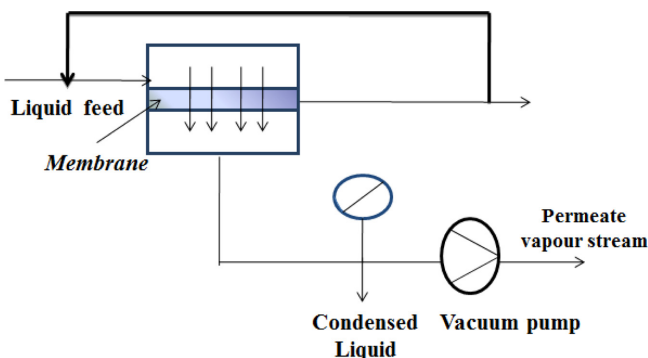


Fig. 3. Schematic diagram of pervaporation equipment.

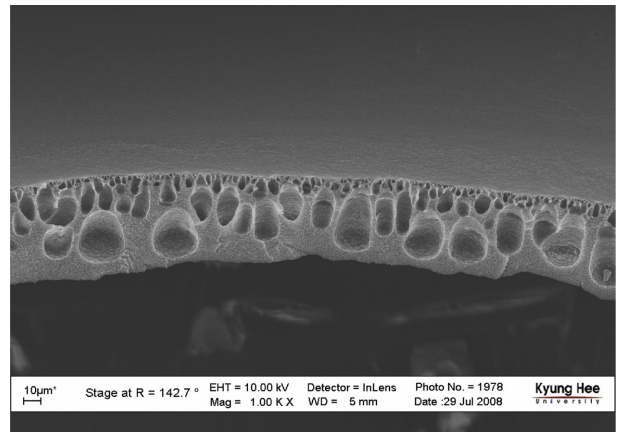
(h), x와 y는 butanol의 feed 측과 permeate 측 성분의 무게 분율을 의미한다[12].

3. 결과 및 고찰

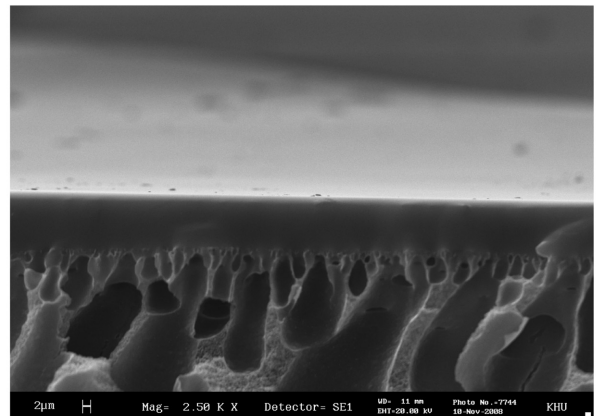
3-1. 투과증발막 특성 평가

Fig. 4(a) PVDF 지지막, (b) PDMS/PVDF의 FE-SEM 사진을 나타내었다. 코팅하기 전의 고분자 지지막 (a)의 경우 거대 기공을 포함하는 sponge-like한 구조를 나타내었다. PDMS를 코팅한 막 (b)의 경우 활성층이 10  $\mu\text{m}$ 의 dense한 구조를 가진 지지막 위에 코팅된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5(a-c)에 세라믹 복합막의 단면 구조를 FE-SEM을 통하여 나타내었다. (a)는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  지지막, (b)는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  위에 코팅된  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  중간층, (c)는 중간층에 PDMS를 코팅한 막의 SEM 사진을 나타내었다. 그 결과 지지막 (a)는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  지지체는 고른 입자로 제조된 것을 확인하였다. (b)의 경우  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 중간층이 3-4  $\mu\text{m}$ 로 형성되어 있고 균일하게 코팅된 결과를 나타내었다.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 이루어진 중간층은  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  막의 불균일한 기공 크기를 일정한 크기로 줄여주는 역할과 동시에 활성층의 기계적 강도와 구조의 안정성을 높이는 중요한 역할을 한다[15]. 또한 (c) PDMS로 코팅한 막은 10  $\mu\text{m}$ 의 두께로 형성됨을 확인하여 PVDF를 지지체로 하는 고분자 막과 동일한 활성층 두께를 확인하였다.

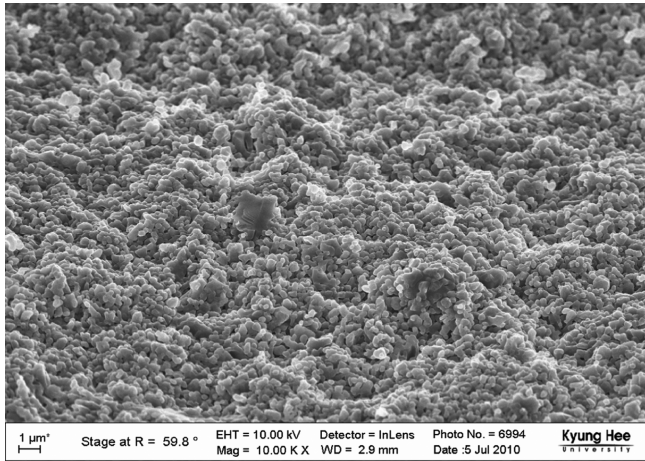


(a)

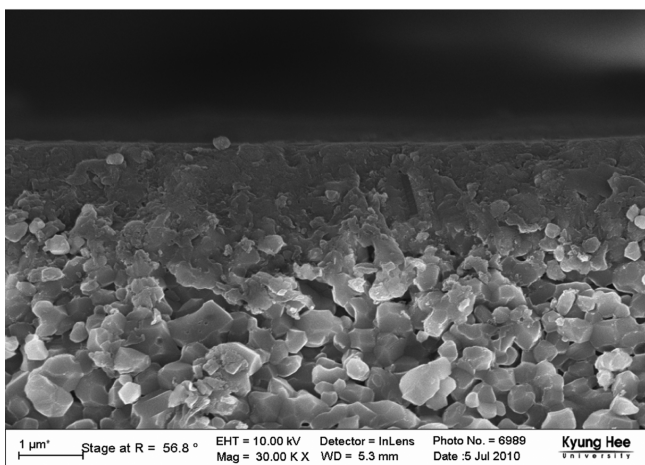


(b)

Fig. 4. SEM images of polymer composite membranes; (a) PVDF membrane, (b) PVDF/PDMS membrane.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. SEM images of polymer composite membranes; (a)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  membrane, (b)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  membrane and (c) PDMS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  membrane.

투과증발 공정에서 투과물의 물질전달은 지지막의 기공 크기 변화에 따라서 다양한 유체 흐름이 가능하다. 따라서 지지막의 기공 크기나 기공률이 투과물의 투과도와 선택도의 변화에 밀접한 관계가 있다[13]. 선행 연구 결과에서  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  지지막은 약 0.1  $\mu\text{m}$ 의 기공

Table 1. XPS binding energy of Si 2p3/2 for the polymer and ceramic composite membranes

		Active layer (PDMS)	
		BE/eV	At %
Si2p3	Si-C	100.30	19.59
	Si-O	101.73	6.54

크기를 나타내며 기공률은 32%를 나타내는 것을 확인하였다[14]. 중간층  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 지지체의 특성을 평가하기 위해 평균 기공크기를 분석한 결과  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 기공 부피는 0.28  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 평균 기공 크기는 3.81 nm 나타내었으며 이는 기존의 보고된  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 입자크기와 비슷한 결과를 나타내어  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 잘 코팅됨을 확인하였다[15]. 또한 제조한 고분자 PVDF의 평균 기공 크기는 0.096  $\mu\text{m}$ 로 제조한  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 기공 크기와 유사한 것을 확인하였다. 이를 통해 지지체의 기공 크기가 투과증발 공정에서 미치는 영향을 최소화하고자 하였다.

### 3-2. XPS 평가

고분자 지지막과 세라믹 지지막에 PDMS를 코팅하였을 때 동일한 활성층을 형성을 확인하기 위해 XPS 분석을 통해 PDMS의 Si 원소 결합을 확인하였다. Table 1에 PDMS를 코팅한 고분자막과 세라믹막의 Si 2p3/2 narrow 스캔 결과를 나타내었다.

그 결과 고분자 지지체 복합막과 세라믹 복합막에서 서로 동일한 바인딩 에너지에서 Si 2p3/2 피크가 나오는 것을 확인하였다. 100.3 eV의 바인딩 에너지에서 Si-C의 결합이 주 결합으로 가장 높은 peak를 확인하였는데 이는 PDMS 구조에서 Si-C 결합이 주를 이루고 있기 때문에 가장 높은 함량을 보이는 것으로 사료된다. 또한 101.73 eV에서 Si-O의 PDMS 결합을 확인하였다[16]. 고분자 지지체와 세라믹 지지체 모두 동일한 결과를 확인하여 고분자 지지체와 세라믹 지지체의 활성층이 동일하게 PDMS가 동일하게 코팅된 것을 확인하였다.

### 3-3. 접촉각 분석

서로 다른 두 지지체의 특성 평가를 위해 접촉각 분석을 하였으며 지지체 위에 활성층 코팅으로 인하여 막 표면의 특성변화를 확인하기 위해 측정된 접촉각 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

코팅 전 지지체의 접촉각 측정 결과 PVDF는 86°로 소수성의 특

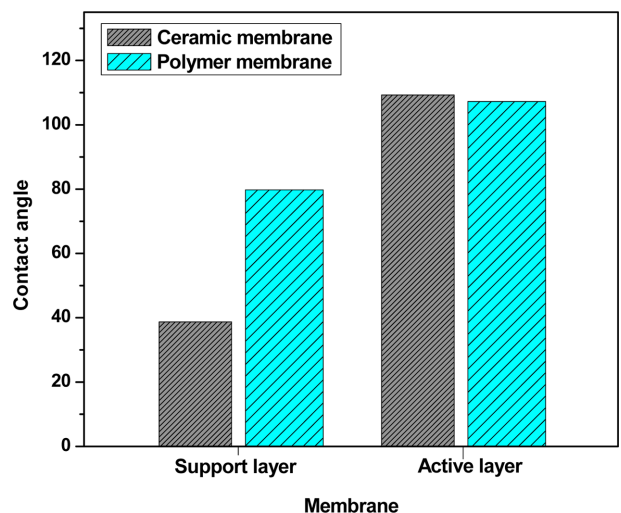


Fig. 6. Result of contact angle at different membrane.

징[17-18]을 가지고 있는 반면,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 38.69°로 친수성 특징을 나타내었다. 그러나 친수성을 나타내던  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 활성층인 PDMS를 코팅한 경우 109.29°로 소수화된 결과를 나타내어 고분자 지지체의 접촉각 결과인 105.12°와 비슷한 결과를 확인하였다. 이를 통해 고분자 복합막과 세라믹 분리막이 PDMS 코팅을 통하여 소수화 되었다고 판단된다.

### 3-4. 지지체 특성에 따른 다성분계의 투과증발 평가

지지층의 영향에 따른 투과증발에서의 투과 특성을 알아보기 위해 고분자 지지체 복합막(PDMS/PVDF)과 세라믹 지지체 복합막(PDMS/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )의 다성분계(acetone-butanol-ethanol/water)에서의 투과 특성을 Fig. 7에 나타내었다. 투과증발 공정 조건은 공급액의 온도는 30 °C, 유속 0.6 L/min으로 일정하게 유지하였으며 ABE 농도를 각각 3:6:1로 하여 전체 용액에서 20 g/L를 초과하지 않는 범위에서 진행하였다. 이때 부탄올의 공급에서의 농도는 1 wt%이다.

Fig. 7(a)는 PDMS/PVDF과 PDMS/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  막의 전체 투과 플럭스를 나타낸 그래프이며, (b)는 각 투과성분의 투과 플럭스, (c)는 투과된 투과성분의 투과농도를 나타내었으며 (d)는 선택도를 나타내었다.

전체 투과 플럭스를 나타낸 결과인 Fig. 7(a)의 결과 PDMS/PVDF

막의 경우 159.64  $\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 로 PDMS/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  막의 250.87  $\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 보다 낮은 투과 플럭스를 나타내었지만 Fig. 7(d)에 나타낸 결과인 선택도의 경우 35.07로 21.96인 세라믹 지지체 복합막 보다 더 높게 나타나는 것을 확인하였다. 이 결과는 PDMS-Zeolite 복합막을 이용한 부탄올의 농축결과 보다 우수한 결과를 얻을 수 있었다[19].

PDMS/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  막이 PDMS/PVDF 막 보다 높은 투과 플럭스와 낮은 선택도를 나타낸 것은 투과성분과 막의 친화도로 설명할 수 있다. 일반적으로 탄소수가 많아질수록 비극성의 성질이 강해지게 된다. 따라서 탄소수가 2개인 에탄올의 경우 극성을 나타내지만 탄소수가 4개인 부탄올은 탄소수가 늘어나면서 비극성의 성질이 강해지게 된다. 따라서 부탄올의 경우 비극성의 성질이 강해지면서 물과 섞이지 않는 소수성의 성질을 가지게 된다[20]. 본 연구에서 제조한 막의 접촉각 실험 결과인 Fig. 6에서 확인하였듯이 고분자(PVDF) 막은 86°로 소수성을 확인하였으며 세라믹( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 막은 38.69°로 친수성의 성질을 확인하였다. 따라서 투과된 성분이 지지체를 통과하면서 공급액의 대부분을 차지하는 물이 친수성인 세라믹 지지체와 친화도가 좋아 더 고분자 지지체 막에 비해서 많은 물을 투과하게 되어 전체 투과 플럭스가 크게 나타나게 된다. 또한 소수성인 고분자 지지체는 물과의 친화도가 작고 부탄올과 친화도가 좋아 공급액에서 적은 양을 차지하는 부탄올을 선택적으로 투과하기 때문에 고분자 지지체가 세라믹 지지체보다 낮은 전체 플럭스를 나타내고

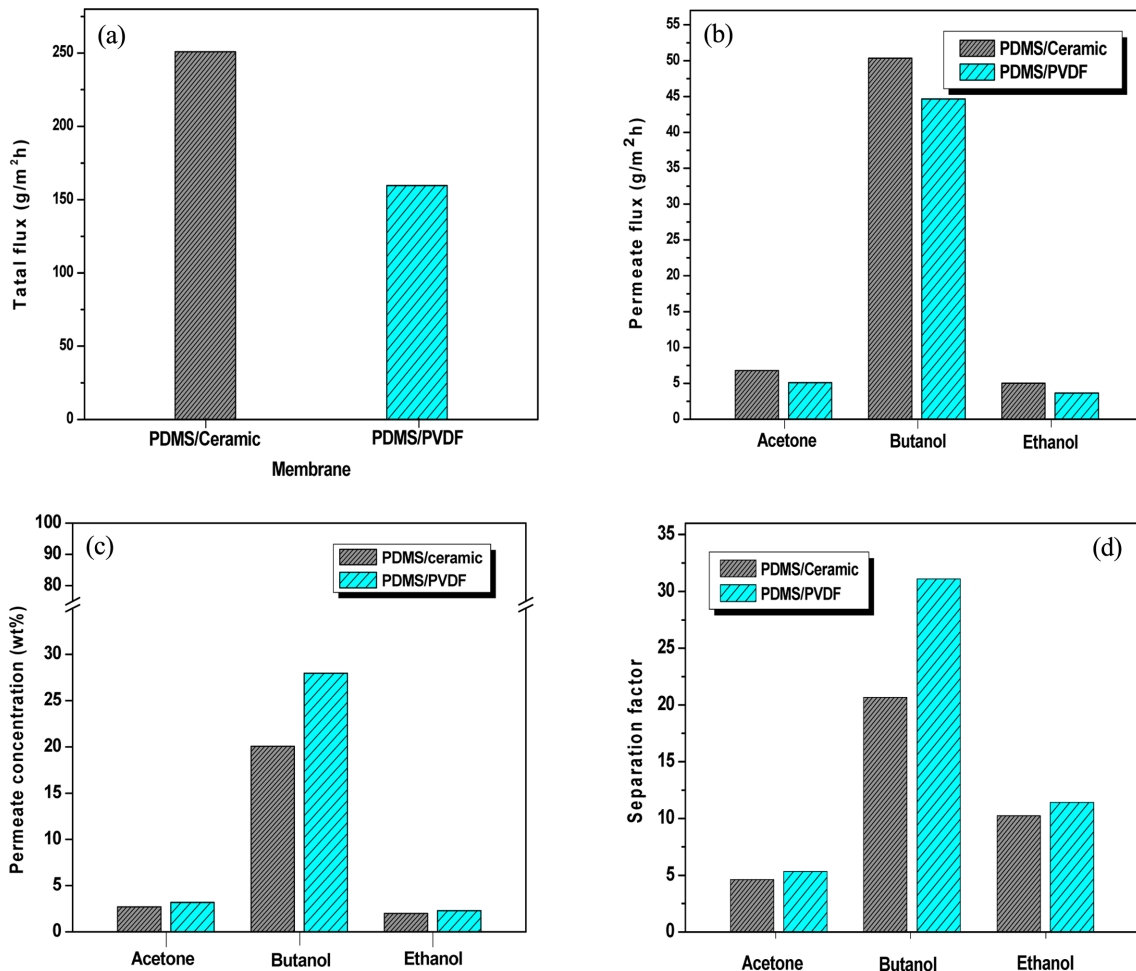


Fig. 7. Pervaporation performance of PDMS/composite membrane for the separation of n-butanol at model ABE-water mixture; (a) Total flux (b) Permeate flux, (c) Permeate concentration and (d) Separation factor.

**Table 2. Solubility parameters of PDMS and other component**

Compound	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta$
PDMS	7.8	0.05	2.3	8.1
Acetone	15.5	10.4	7.0	20.3
Butanol	7.8	2.8	7.7	11
Ethanol	7.7	4.3	9.5	13
Water	12.2	22.8	47.4	48

더 높은 선택도의 결과를 얻었다고 사료된다.

아세톤, 부탄올, 에탄올 각 성분의 투과증발 실험 결과를 나타낸 Fig. 7(b), (c)와 (d)의 비교해 보았을 때 PDMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막과 PDMS/PVDF 막 모두 부탄올의 투과 플럭스, 투과성분의 농도 그리고 선택도가 아세톤, 에탄올에 비해 매우 높게 나타나는 결과를 얻었다. 이는 PDMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 PDMS/PVDF 막의 활성층으로 사용된 PDMS와 투과 성분인 아세톤, 부탄올, 에탄올과 물의 친화도인 용해도 파라미터(solubility parameter)의 차이로 해석할 수 있다. Table 2에 PDMS와 투과 성분인 아세톤, 부탄올, 에탄올, 물과의 solubility parameter 값을 나타내었다[21]. Solubility parameter의 차가 적을수록 친화력이 더 크게 나타나며 활성층인 PDMS의 solubility parameter의 값은 8.1로 다른 투과 성분들보다 부탄올과의 차이가 가장 작은 값을 가지고 있어 친화도가 가장 크다. 따라서 막 표면의 활성층인 PDMS가 다른 성분들에 보다 부탄올을 선택적으로 막 표면에 흡착한 결과 부탄올의 플럭스와 선택도가 다른 성분들의 보다 높다고 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고분자와 세라믹 지지체 복합막을 제조하고 SEM 분석을 통하여 복합막의 구조를 확인하였다. 그 결과 고분자 지지체 막은 거대 기공을 포함하는 sponge-like한 구조를 나타내었고 세라믹 지지체 막은 다공성 구조를 형성하였다. 접촉각 분석을 통하여 제조한 막이 소수화된 것을 확인하였으며 XPS 분석을 통하여 각각의 지지체 위에 활성층인 PDMS가 동일하게 코팅 된 것을 확인하였다. 제조한 복합막을 투과증발 공정에 적용하였으며 다성분계의 혼합용액에서 각각의 지지체에 따른 투과 특성을 평가해 보았다. ABE 혼합용액에서 부탄올의 선택적 분리 결과를 가지고 투과 성분과 막 표면의 solubility parameter를 통하여 투과 메커니즘을 해석할 수 있었다. 지지체의 종류에 따른 투과 증발 특성은 고분자 복합막의 경우 우수한 선택도를 나타내었으며, 세라믹 복합막은 높은 플럭스를 나타내는 결과를 확인하였다.

#### 감 사

This research was Supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NFK) funded by the Ministry of Education, Science and Technology (20120002309).

#### References

1. Qureshi, N., Saha, B. C. and Dien, B., "Production of Butanol (a biofuel) from Agricultural Residues: Part I - Use of Barley Straw

- Hydrolysate," *Biomass Bioenerg.*, **34**, 559-65(2010).
2. Huang, J. and Meagher, M. M., "Pervaporative Recovery of n-Butanol from Aqueous Solutions and ABE Fermentation Broth Using Thin-film Silicalite-filled Silicone Composite Membranes," *J. Membr. Sci.*, **192**, 231(2001).
3. Baudot, A. and Marin, M., "Pervaporation of Aroma Compounds: Comparison of Membrane Performances with Vapour-liquid Equilibria and Engineering Aspects of Process Improvement," *Food and Bioproducts Processing*, **75**, 117-142(1997).
4. Trifunovic, O. and Trägårdh, G., "The Influence of Support Layer on Mass Transport of Homologous Series of Alcohols and Esters Through Composite Pervaporation Membranes," *J. Membr. Sci.*, **259**, 122(2005).
5. Zhu, Y., Xia, S., Liu, G. and Jin, W., "Preparation of Ceramic-supported Poly(vinyl alcohol)-chitosan Composite Membranes and Their Applications in Pervaporation Dehydration of Organic/water Mixtures," *J. Membr. Sci.*, **349**, 341-348(2010).
6. Verkerk, A. W., Van, M. P., Vorstman, M. A. G. and Keurentjes, J. T. F., "Properties of High Flux Ceramic Pervaporation Membranes for Dehydration of Alcohol/water Mixtures," *Sep. Purif. Technol.*, **22-23**, 689-695(2001).
7. Fouad, E. A. and Feng, X., "Use of Pervaporation to Separate Butanol from Dilute Aqueous Solutions: Effects of Operating Conditions and Concentration Polarization," *J. Membr. Sci.*, **323**, 428-435(2008).
8. Hong, Y. K. and Hong, W. H., "Influence of Ceramic Support on Pervaporation Characteristics of IPA/Water Mixtures Using PDMS/Ceramic Composite Membrane," *J. Membr. Sci.*, **159**, 29 (1990).
9. Kim, H. J., Song, Y. S. and Min, B. R., "The Study on the Recovery of Volatile Organic Components by Pervaporation," *Membrane J.*, **9**(1), 51(1999).
10. Blume, I., Wijmans, J. G. and Baker, R. W., "The Separation of Dissolved Organics from Water by Pervaporation," *J. Membr. Sci.*, **49**, 253(1990).
11. Urugami, T., Doi, T. and Miyata, T., "Control of Permselectivity with Surface Modifications of Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] Membranes," *Int. J. Adhes. Adhes.*, **19**, 405(1999).
12. Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S. and Ramakrishna, M., "Separation of Organic-organic Mixtures by Pervaporation: a Review," *J. Membr. Sci.*, **241**, 1(2004).
13. Lipnizki, F., Olsson, J., Wu, P., Weis, A., Trägårdh, G. and Field, R. W., "Hydrophobic Pervaporation: Influence of the Support Layer of Composite Membrane of the Mass Transfer," *Sep. Sci. Technol.*, **37**, 1474(2002).
14. Choi, G. Y., Han, H. H. and Lee, Y. T., "Preparation of Nanoporous Ceramic Membranes by Sol-gel Method and Characterization of Gas Permeation," *Membrane J.*, **18**(2), 176(2008).
15. Lee, K. H., Sea, B. and Lee, D. W., "Microstructure and Pore Size Control of Silica Membrane for Gas Separation at Elevated Temperatures," *Membrane J.*, **7**, 42(2005).
16. Wheeler, D. R. and Pepper, S. V., "Angle-resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy of Epitaxially Grow (100)  $\beta$ -SiC to 1300 °C," *Surf. Interface Anal.*, **10**, 153(1987).
17. James, E., "Physical Properties of Polymers Handbook," *Springer* (2007).
18. Kong, J. and Li, K., "Oil Removal from Oil-in-water Emulsions

- Using PVDF Membranes," *Sep. Purif. Technol.*, **16**, 1(1999).
19. Kong, C. I., Cho, M. H. and Lee, Y. T., "Pervaporation of Butanol from Their Aqueous Solution Using a PDMS-Zeolite Composite Membrane," *Korean Chem. eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **49**(6), 816(2011).
  20. Durre, P., "Biobutanol: An Attractive Biofuel," *Bio-technology Journal*, **2**, 1525(2007).
  21. Barton, A. F. M., "CRC Handbook of Solubility Parameter and Other Cohesion Parameter," *CRC press Inc.*, Ch. 7, p110, London(1983).