

## 저온 플라즈마 처리된 투과증발막의 부탄올 분리/농축 연구

김 현 영 · 임 군 택 · 김 성 수

경희대학교 환경·응용화학부, 기능성 고분자 신소재 연구센터  
(2000년 11월 26일 접수, 2000년 12월 26일 채택)

### Butanol Separation/Concentration by Plasma Treated Pervaporation Membrane

Hyoun Young Kim, Kun Taek Lim, and Sung Soo Kim

Division of Environ. and Chem. Eng, Kyung Hee University Center For Advanced Functional Polymers  
(Received November 26, 2000, Accepted December 26, 2000)

**요 약 :** 생물 발효 공정에서 생산되는 부탄올 수용액으로부터 부탄올을 농축시키기 위한 투과증발 공정의 flux와 선택도를 향상시키기 위하여 저온 plasma 처리 공정으로 막을 제조하였다. 플라즈마 처리 조건인 공급 power, 반응 시간, 단량체 공급 속도 등에 따른 영향을 조사하여 (W/FM)t의 최적값이  $4.0389 \times 10^9 J \cdot min/kg$ 임을 확인하였으며, 이에 따른 최적의 막 제조 공정을 확립하였다. 여러 가지 유기 화합물로서 저온 플라즈마 처리된 막에 대하여 부탄올 분리 성능을 조사하였으며, 플라즈마 처리된 막에 대하여 물과 부탄올의 상대적 sorption 비와 접촉각을 측정하여 표면 분석을 하고자 하였으며, 그 상관 관계를 조사하였다. 접촉각과 상대적 sorption 비가 증가함에 따라 부탄올의 선택도는 0.186에서 3.525로 향상되었고, 부탄올 질량 flux는  $0.042$ 에서  $0.567 kg/m^2 \cdot hr$ 로 향상됨을 볼 수 있었는데, 이는 막의 소수성이 증가함에 따라 막과 부탄올과의 친화력이 증가하였기 때문인 것으로 판단된다. 또한 사용된 유기 화합물과 물 또는 부탄올과의 친화력 정도를 알아보기 위해 heat of mixing을 측정하여 분리 성능과 비교하였으나 뚜렷한 경향성을 얻지 못하였다. 이것은 플라즈마 처리 시 유기 화합물이 분해되어 새로운 화합물을 형성하게 되어 유기 화합물 본래의 특성을 잃어버리기 때문인 것으로 생각된다.

**Abstract :** Pervaporation membranes were fabricated by low temperature plasma treatment the concentrate butanol solution from fermentation process. Effects of power, reaction time, and monomer flow rate were examined to optimize the (W/FM)t value as  $4.0389 \times 10^9 J \cdot min/kg$ . Various organic compounds were tested in plasma treatment. Contact angle and relative sorption ratio were examined in terms of membrane performance. With the increase of contact angle and relative sorption ratio separation factor was enhanced from 0.186 to 3.525, and butanol flux increased from 0.042 to  $0.567 kg/m^2 \cdot hr$ . Hydrophobicity of the membrane increased the affinity with butanol. Heat of mixing for monomer with butanol was examined, but failed to find the trend, because plasma polymerization of monomer produced the new compounds much different from monomers.

### 1. 서 론

현대문명의 발달과 더불어 환경오염과 화석연료의 고갈이 점점 더 가속화 되어감에 따라 최근에는 석유 대체 에너지로서 고순도의 알코올을 제조하려는 연구가 활발히 진행 중에 있으며, 본 연구에서는 자분차

연료로서의 사용이 가능한 환경 친화적 연료인 부탄올을 생산해내기 위해 생물학적 발효 공정을 이용하여 생산된 부탄올 수용액으로부터 부탄올을 분리·농축하는 시스템을 개발하고자 하였다.

연료로서 부탄올의 물리적·화학적 특성은 현재 자분차 연료의 첨가제로 쓰이고 있는 에탄올에 비하여

우수한데, 특히 증기압이 낮아 연료 공급 라인에 증기 박힘이 적고, 물에 대한 용해도가 낮으며, 발열량이 크고, 연소 시 가솔린이나 경유보다 질소화합물이나 황화합물 같은 공해 물질의 배출을 감소시키는 장점이 있다. 이러한 부탄올이 생물 발효 공정에 의하여 생산되었을 시에는 희박한 농도의 수용액으로 얻어지기 때문에 농축 공정이 반드시 필요하다[1-3]. 부탄올과 물은 비점차가 크지 않고 또한 일정 농도에서는 공비점이 존재하므로 난순증류로서는 분리하기 어렵고, 에너지 소비가 크다는 등의 단점이 있기 때문에, 비점차를 이용하여 분리하는 것이 아니라 혼합물과 분리막 간의 용해도 차와 확산 속도의 차에 의해 분리하는 공정인 투과증발 공정과 같은 분리 방법이 적합하다고 할 수 있겠다[4-6]. 투과증발 기술이 적용되는 분야는 크게 유기물 농축 분야, 폐수에서의 유기물 제거 분야, 그리고 유기혼합물 분리 분야로 나눌 수 있다. 유기물 농축 분야는 현재 전세계에서 50 여개의 플랜트가 실규모로 운전되고 있으며, 폐수처리 및 유기 혼합물 분리를 위한 투과증발 적용 분야는 연구, 개발 단계를 지나 경제성 평가 중에 있다. 유기물 농축 분야에서 유기물을 선택적으로 투과하는 투과증발막 및 공정은 1989년에 이르러 상업적으로 응용이 되기 시작하였으며, 이는 유기물에 선택도를 갖는 대부분의 소수성 막 재질의 용제에 대한 화학적, 열적 안정성이 요구되었기 때문이다. 막 재질로는 여러 가지가 개발되고 있으나 현재 적용되고 있는 막은 silicon rubber가 주를 이루고 있으며 poly(dimethylsiloxane) (PDMS), PMSP 등이 사용되고 있다[7]. 현재 투과증발 공정이 응용되고 있는 분야로는 자동차 연료로서 사용하고 있는 무수에탄올 농축 외에 반도체 웨이퍼(wafer) 및 액정 디스플레이(LCD) 세정제로 사용되는 고순도 이소프로판올(IPA) 농축 공정과 정밀화학 산업에 세정제로 사용되는 초산에틸 및 아세톤 등 15종 이상의 유기용매 농축 공정 등에 적용하고 있다[8-11]. 최근 들어 폐수처리 분야에서도 실리콘계의 친유성 막을 이용하여 폐수 내의 방향족, 염소계 탄화수소 등의 휘발성 유기성분(VOC)을 제거, 회수하는 공정이 연구 중에 있다[12-14]. 이러한 분리 기술 분야에서는 최근 새로운 분리막 소재의 개발이나 제조 공정의 개발이 어느 정도 한계에 도달하였기 때문에 분리막의 표면을 개질함으로써 기존의 소재가 갖고 있던 장점을 살리면서 새로운 특성을 부여하여 응용시키려는 연구가 진행중에 있다[15]. 표면 개질은 거의 모든 분리막에 적용이 가능한데, 표면 개질을 통해 투과량 및 선택도의 향상과 생체 적합성이나 혈액 적합성 등을 개선 할 수 있다[16-22]. 표면 개질 방법

으로는 플라즈마 처리, 자외선 조사[16, 22], 코로나 방전[16] 등이 있다. 이 중 플라즈마 처리라 함은 플라즈마 폴리머로 중합시킬 수 있는 가스들을 저압에서 glow 방전 시켜주면 플라즈마를 형성하게 되는데, 처리하고자 하는 고체 물질을 이러한 플라즈마 상에 접촉시키면 물질 표면과 플라즈마 가스들과의 반응이 일어나게 되어 고분자 물질로 된 얇은 박막이 표면에 형성되게 된다. 플라즈마 처리에 의한 방법은 처리해 줄 수 있는 유기 화합물의 선택 폭이 넓고, 플라즈마에 의해 중합된 고분자의 가교는 일반 고분자에서 볼 수 있는 난순히 분자들 간의 가교가 아니고 원자 단위의 가교이므로 가교 정도가 매우 높으며, 지지체 위에 얇게 코팅되기 때문에 계면층합과 같은 다른 처리 방법보다 활성층과 지지체 간에 강함 결합력을 유지할 수 있으므로 접착력이 매우 우수할 뿐만 아니라, 기계적 특성도 매우 우수하며, 고온에서도 잘 견디는 등의 여러 가지 장점을 가지고 있다. 또한 플라즈마 중합은 건조상태에서 이루어지므로 장기간 건조상태로 보관할 수 있는 이점도 있다[16-22].

본 연구에서는 상업용 폴리프로필렌(polypropylene) 막을 여러 가지의 유기 화합물로서 플라즈마 처리한 후 부탄올을 농축시키기 위한 투과증발 공정에 적용하여 분리 성능을 조사하였으며, 플라즈마 공정에 의해 제조된 투과 증발막의 물에 대한 접촉각을 측정하고, 물과 부탄올 각각에 대한 상대적 sorption 실험 및 FT-IR(ATR)에 의한 표면 분석을 하여 분리 성능과의 상관관계를 조사하였다

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료

본 연구에서는 Hoechst Celanese사의 평판형 PP 막을 지지체로 사용하였고, 활성층을 형성시키기 위한 유기화합물로는 poly(dimethyl siloxane) (Sigma Co.), hexamethyldisilane(Sigma Co.), cyclohexane (Kanto Chemical Co.), butanol (Sigma Co.), methanol (Mallinckrodt Co.), acrylic acid (Junsei Chemical Co.), methylmethacrylate(MMA, Junsci Chemical Co.) 등을 사용하였다. 공급원액은 butanol (Sigma Co.) 수용액을 사용하였고, 농도는 생물 발효 공정에서 생산되는 3 wt%로 실험을 진행하였다.

### 2.2. 플라즈마 처리

표면 개질을 위한 플라즈마 상자는 내경이 190 mm, 길이가 700 mm인 tubular type pyrex 반응기와 반

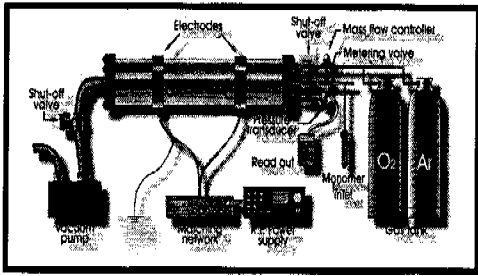


Fig. 1. A schematic diagram of the plasma reactor for the surface modification of membrane.

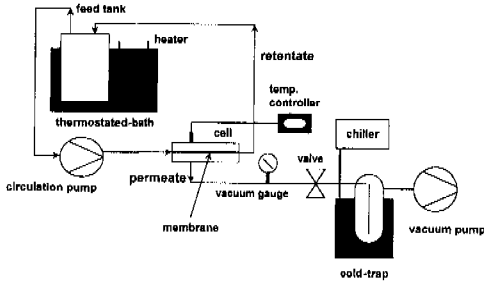


Fig. 2. A schematic diagram of pervaporation apparatus.

용기 내에 진공 상태를 형성시켜주기 위하여 rotary vacuum pump (E2M8, A362-01 981, Edwards Co.) 를 사용하였고, RF power supply (RFX 600 generator, Advanced Energy Industries Co.)와 matching network를 이용하여 플라즈마 형성에 필요한 에너지를 공급하였다(Fig. 1). 전극의 재질로는 전도율이 우수한 구리를 사용하였으며 외부전극 형태로 설치하였다. Metering valve를 이용하여 반응기 내로 공급되는 단량체의 molar flow rate를 조절하였다.

2.3. 투과증발 장치

본 실험에 사용된 투과증발 공정의 장치는 항온조 내에 공급액 탱크를 설치하여 설정해 준 온도로 유지되는 일정 유량의 공급액을 분리막이 있는 모듈로 공급하였다. 투과측을 5 Torr이하로 감압시켜 주었고, 투과증발된 투과물들은 냉각기를 이용하여 액체상태로 응축 회수하였다(Fig. 2).

2.4. 투과증발막의 성능 평가

투과증발 공정에서 유효 막면적은 12.56 cm<sup>2</sup>이며, 공급액의 유량은 36 l/hr로 일정하게 유지시켰다. 공급액으로는 3 wt% 부탄올 수용액을 사용하였고, 조

업 온도는 분리 성능이 가장 우수하게 나타난 50℃로 고정하였다. 공정을 작동시키면 막을 통과한 투과액은 cold trap에 액체로 응축되어 모아지게 되고, 투과량이 일정하게 유지된 후인 2시간 후부터 1시간 동안의 투과액에 대하여 선택도와 투과량을 측정하였다. 투과액 중의 부탄올 농도를 측정하여 선택도를 계산하기 위해 가스 크로마토그래피 (5890 series II, Hewlett Packard co. U.S.A)에 의해 농도를 분석하였으며, column은 porapak Q, detector로는 thermal conductivity detector(TCD), carrier gas는 헬륨을 사용하였다.

부탄올에 대한 선택도는 공급액과 투과액의 농도를 분석한 후 다음 식(1)을 사용하여 계산하였다.

$$\text{선택도 } (\alpha_{\text{부탄올/물}}) = \frac{(\text{부탄올분율/불분율})_{\text{투과액}}}{(\text{부탄올분율/불분율})_{\text{공급액}}} \quad (1)$$

2.5. 접촉각 측정

막의 표면 성질을 알아보기 위하여 막의 표면과 물 간의 접촉각을 측정하였다. 접촉각을 측정하기 위하여 막의 표면에 1 cc의 물방울을 한번에 떨어뜨려 개질된 막의 표면과 물방울 간의 접촉각을 CCD camera로 촬영한 후 영상분석기(IP lab)를 사용하여 측정하였다.

2.6. 상대적 Sorption 비 계산

Plasma 처리된 막과 공급액의 구성 성분인 부탄올이나 물 간의 친화력 정도를 알아보기 위하여 막 표면에 부탄올이나 물을 접촉시켜 막에 흡수된 양을 측정함으로써 친화력 정도를 알아보았다. 막을 1 cm<sup>2</sup>의 크기로 자른 시료를 실험 전에 무게를 측정한 후 표면을 butanol 또는 물과 24시간 동안 접촉시켰고, 흡수된 부탄올 또는 물의 양을 측정하여 그 비율(흡수된 부탄올의 양/흡수된 물의 양)을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 처리에 의한 투과증발막 제조

PP 지지체를 poly(dimethyl siloxane), hexamethyldisilane, cyclohexane, butanol, MMA, acrylic acid 등의 유기 화합물로서 플라즈마 처리하여 투과증발막을 제조하였다. 처리 조건으로는 Yasuda에 의해 제안된 (W/FM)t의 변수를 변화시켜가며 기초 실험을 실시해서 일은 4.0389×10<sup>9</sup> J·min/kg으로 고정하였다. 제조한 막의 표면을 주사 전자 현미경으로 관찰한 결

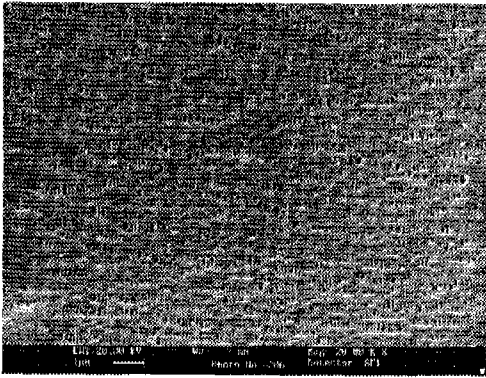


Fig. 3. Surface images of original PP membranes.

과 유기 화합물에 따라 약간의 차이는 있지만 Fig. 3에 나타난 플라즈마로 처리하기 전의 막 표면에 비해 대체적으로 치밀한 코팅 층이 형성되었음을 볼 수 있었다.(Fig. 4) 플라즈마 처리 후 표면의 FT-IR(ATR) spectrum을 처리 전인 지지체와 비교하여 보았다.(Fig. 5) Poly(dimethyl siloxane)과 hexamethyldisilane의 경우  $1250\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-CH<sub>3</sub> deformation,  $1060\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-O-R stretching,  $700\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si C stretching이 형성되었다. Cyclohexane, butanol, MMA, acrylic acid의 경우 모두  $1700\text{ cm}^{-1}$ 에서 plasma 처리 후 C-O group이 형성되었음을 관찰할 수 있었다.

### 3.2. 투과증발막의 성능 평가

여러 가지 유기 화합물로 플라즈마 처리하여 제조한 막의 성능을 평가한 결과 hexamethyldisilane으로 처리한 막의 경우 가장 좋은 성능을 나타냈다. 이는 앞서의 FT-IR(ATR) 결과에서 설명한 바와 같이 지지체의 표면이 Si와 새로운 결합을 형성하여 소수 성질이 증가되었기 때문이고, 다른 유기 화합물에 의해 플라즈마 처리해주었을 때에는 C=O group이 형성되어 친수 성질을 증가시켰기 때문에 분리 성능이 저하된 것으로 판단된다. 또한 조업 온도의 영향을 알아보기 위하여 hexamethyldisilane으로 처리된 막을 사용하여 조업 온도를 변화시켜가며 실험하였다. 조업 온도가 증가함에 따라 flux는 증가하고 선택도는 감소하는 경향을 보였는데, 이는 온도의 증가에 따라 막의 free volume이 증가하여 물 질량 flux의 증가율이 부탄올 질량 flux의 증가율보다 월등하여 전체 flux는 증가한 것이고, 선택도는 감소한 것으로 판단된다(Fig. 6).

### 3.3. 제조된 막의 성능과 접촉각의 상관 관계

표면 개질된 막의 표면 성질을 조사하기 위하여 플

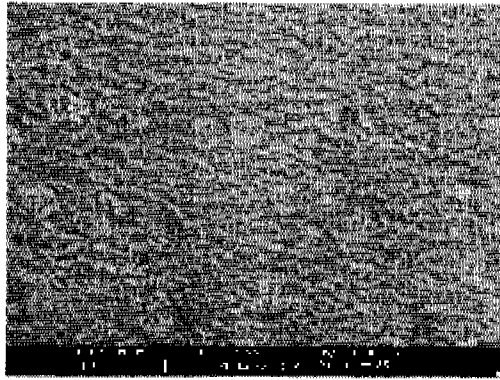
라즈마 처리된 막과 물방울 간의 접촉각을 측정하여 막의 성능과 접촉각 간의 상관 관계에 대해 살펴보았다(Fig. 7). polydimethylsiloxane, hexamethyldisilane, cyclohexane으로 플라즈마 처리한 막의 경우 소수성을 나타내는  $90^\circ$  이상의 접촉각을 보였고, butanol, MMA, acrylic acid로 플라즈마 처리한 막은 친수성을 나타내는  $90^\circ$  이하의 값을 나타냈다. Fig. 7을 보면 접촉각이 증가함에 따라 부탄올 질량 flux가 증가하였고, 물 질량 flux는 감소하는 것으로 나타났다. 이로 인하여 부탄올 선택도가 증가 하였는데, 이는 접촉각이  $90^\circ$  이상으로 증가함에 따라 막의 소수성이 증가 하였기 때문인 것으로 판단된다.

### 3.4. 제조된 막의 성능과 상대적 sorption 비의 상관 관계

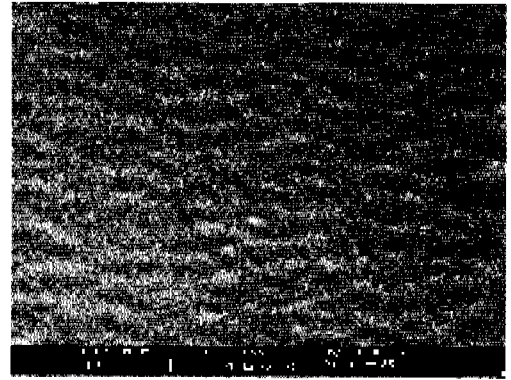
플라즈마 처리된 막과 공급액 구성불인 부탄올 또는 물 간의 친화력 정도를 알아 보기 위하여 sorption된 부탄올과 물의 양을 상대적 sorption 비로 나타내어 막의 성능과 상대적 sorption 비의 상관 관계에 대해 조사 하였다(Fig. 8). 상대적 sorption 비가 증가함에 따라 부탄올 질량 flux가 증가하였고, 물 질량 flux는 감소하는 것으로 나타났고, 부탄올 선택도가 증가하였다. 그러나, polydimethylsiloxane으로 처리한 막의 경우, PDMS 자체의 특성에 따라 물 질량 flux 증가로 다소 부탄올 선택도가 떨어지는 것으로 나타났다

## 6. 결 론

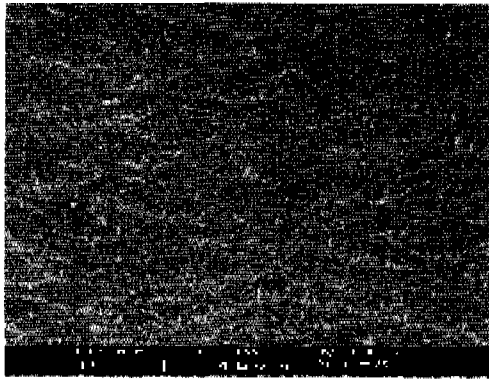
최적의 플라즈마 처리 조건을 확립하여, PP를 지지체로 하여 여러 가지 유기 화합물로서 투과증발막을 제조한 후 막의 성능을 평가하였다. 조업 온도의 영향을 알아보기 위하여 hexamethyldisilane으로 처리된 막을 사용하여 조업 온도를 변화시켜가며 실험하였다. 조업 온도가 증가함에 따라 flux는 증가하고 선택도는 감소하는 경향을 보였는데, 이는 온도의 증가에 따라 막의 free volume이 증가하여 물 질량 flux는 증가하지만 부탄올 질량 flux는 거의 일정하여 전체 flux는 증가한 것이고, 선택도는 감소한 것으로 판단된다. 접촉각이 증가함에 따라 물 질량 flux는 감소하였고, 부탄올 선택도는 증가하였는데 이는 막의 소수성이 증가하였기 때문이다. 상대적 sorption 비가 증가함에 따라 물 질량 flux가 감소하였고, 부탄올 질량 flux는 증가하였다. 상대적 sorption 비의 경향과 접촉각의 경향이 같은 것으로 나타났는데, 이는 역시 소수성 유기 화합물에 의해 플라즈마 처리 해 준 것의



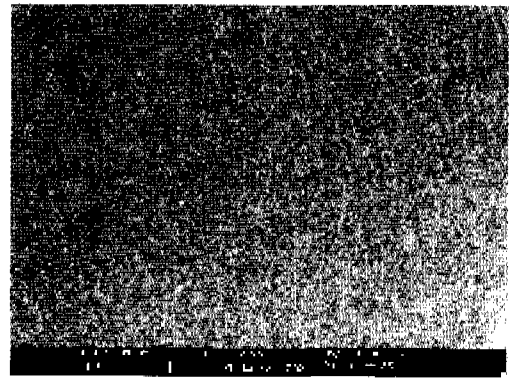
(A)



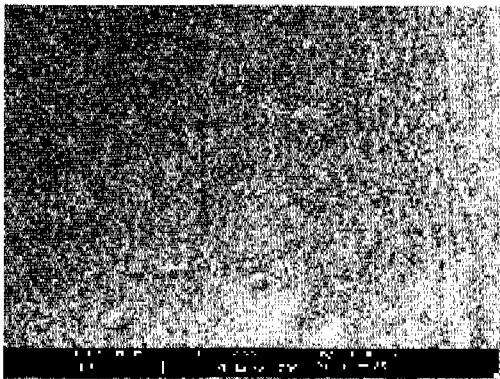
(B)



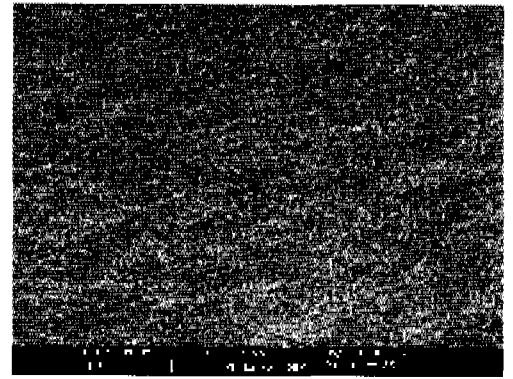
(C)



(D)



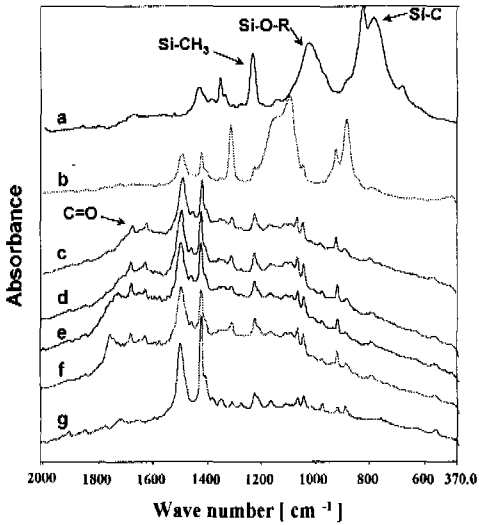
(E)



(F)

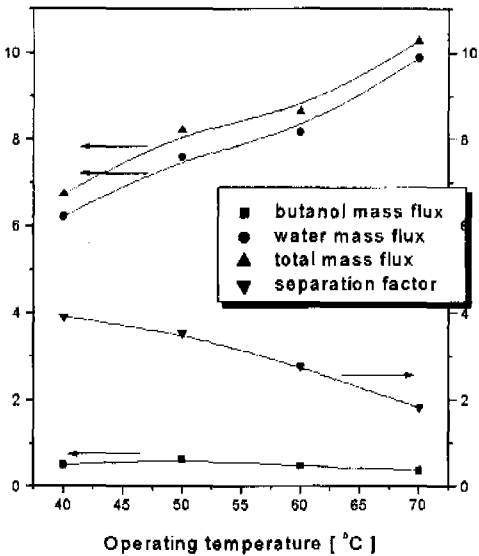
(A) poly(dimethyl siloxane) (B) hexamethyldisilane (C) cyclohexane (D) acrylic acid (E) methylmethacrylate (F) butanol

**Fig. 4.** Surface images of plasma treated PP membranes with different organic compounds :  $[(W/FM)t = 4.0389 \times 10^9 \text{ J} \cdot \text{min}/\text{kg}]$ .



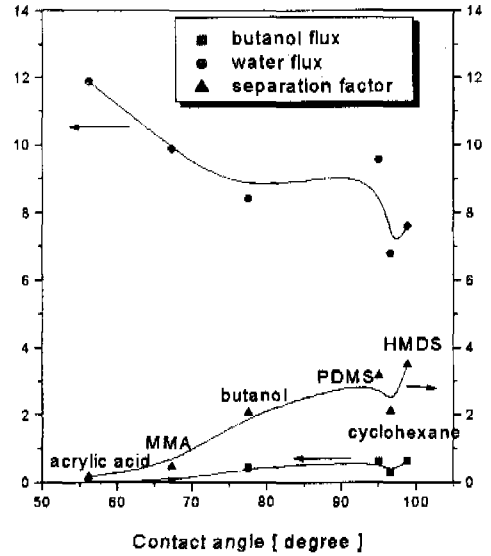
(A) hexamethyldisilane (B) poly(dimethyl siloxane) (C) cyclohexane (D) butanol (E) methylmethacrylate (F) acrylic acid (G) untreated PP

Fig. 5. FT-IR(ATR) spectra of plasma treated PP surface.



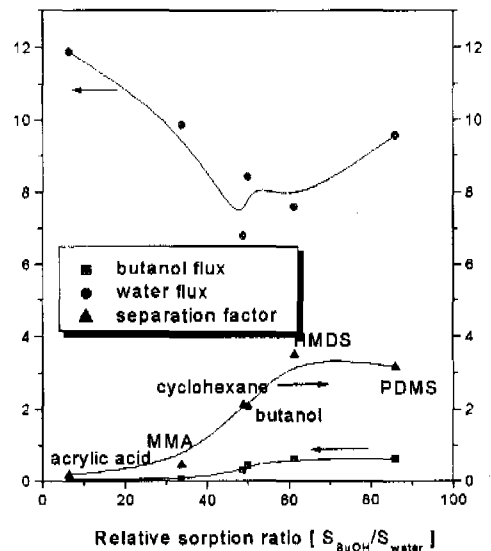
(feed : 3 wt.% butanol solution; feed flow rate : 36 liter/hr)

Fig. 6. Effect of operation temperature on flux and separation factor of butanol using plasma treated PP membrane with hexamethyldisilane.



(feed : 3 wt.% butanol solution; feed flow rate : 36 liter/hr)

Fig. 7. Effect of contact angle on flux and separation factor of butanol using plasma treated PP membrane.



(feed : 3 wt.% butanol solution; feed flow rate : 36 liter/hr)

Fig. 8. Effect of relative sorption ratio on flux and separation factor of butanol using plasma treated PP membrane.

소수성이 증가하였기 때문이다. 플라즈마 처리에 사용한 유기 화합물들과 부탄올 또는 물간의 heat of mixing이 부탄올의 선택도에 영향을 미치지만, 예상했던 경향성은 얻지 못 했는데, 이는 plasma 처리시 유기 화합물이 워진하게 분해되어 새로운 형태로 coating되기 때문에 플라즈마 처리 전의 유기 화합물을 이용한 heat of mixing 경향과 막의 성능이 다소 차이를 보인 것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 기능성 고분자 신소재 연구센터 및 과학기술부 생명공학 기술 사업의 연구비를 지원 받아 수행한 것으로서 이에 감사할 드립니다.

### 참 고 문 헌

1. Q. Geng and C. H. Park, *Biotech. and Bioeng.*, **43**, 978 (1994).
2. D. Roizard, R. Clément, P. Lochon, J. Kerres, and G. Eigenberger, *J. Memb. Sci.*, **113**, 151 (1996).
3. N. Qureshi and H. P. Blaschek, *Biomass and Bioenergy*, **17**, 175 (1999).
4. R. Y. M. Huang, et.al., "Pervaporation Membrane Separation Process", Ch. 1, 2, 4, 5, 6, 9, 10, 11, Elsevier Sci. Publishers B.V., Amsterdam (1991).
5. D. Roizard, R. Clement, P. Lochon, J. Kerres, and G. Eigenberger, *J. Memb. Sci.*, **113**, 151 (1996).
6. 이규현, 장재화, "Membrane Separation", pp 323-355, 한국막학회, 자유아카데미, (1996).
7. I. Blume, J. G. Wijmans, and R. W. Baker, *J. Memb. Sci.*, **49**, 253 (1990).
8. R. D. Noble and S. A. Stern, "Membrane Separations Technology Principles and Applications", p. 403, Elsevier Sci. Publishers B.V., Amsterdam (1995).
9. R. Rautenbach and R. Albrecht, *J. Memb. Sci.*, **25**, 25 (1985).
10. T. Ilirotsu and M. Isayama, *J. Memb. Sci.*, **45**, 137 (1989).
11. T. Masuoka, T. Iwatsubo, and K. Mizoguchi, *J. Appl. Poly. Sci.*, **46**, 311 (1992).
12. G. S. Luo, M. Niang, and P. Schaetzel, *J. Memb. Sci.*, **125** (1997).
13. S. Borisov, V. S. Khotimsky, A. I. Rebrov, S. V. Rykov, D. I. Slovetsky, and Yu. M. Pashunin, *J. Memb. Sci.*, **125**, 319 (1997).
14. C. Vaudair, H. Tarjus, and P. Schaetzel, *J. Memb. Sci.*, **125**, 293 (1997).
15. F. Schue and G. Crassous Harjanto, *J. Memb. Sci.*, **22**, 269 (1985).
16. C. M. Chan, "Polymer Surface Modification and Characterization", p. 13, 193, 225-254, 265, Hanser/Gardner Publications Inc., (1994).
17. T. Kashiwagi, K. Okabe, and K. Okita, *J. Memb. Sci.*, **36**, 353 (1988).
18. H. Matsuyama, A. Kariya, and M. Teramoto, *J. Memb. Sci.*, **88**, 85 (1994).
19. C. W. Tseng and K. R. Lee, *J. Appl. Poly. Sci.*, **61**, 1307 (1996).
20. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press Inc., London, (1985).
21. O. Gorbis, S. Nehlsen, and J. Muller, *J. Memb. Sci.*, **138**, 115 (1998).
22. C. T. Wright and D. R. Paul, *J. Memb. Sci.*, **124**, 161 (1997).