

투과증발법을 이용한 에탄올 탈수 파일럿 시험

이규현, 유제강, 장재화, 안승호
 선경건설(주) 부설연구소

Ethanol dehydration pilot test with pervaporation technology

K. H. Lee, J. K. Yoo, J. H. Chang & S. H. Ahn
 R&D Technolgy Center, Sunkyong Engineering & Construction Ltd.

1. 서론

정밀화학, 제약산업 등에 필요한 에탄올, IPA 등과 같은 유기용매를 고순도로 농축하는 공정은 유기용매와 물과의 혼합물이 일정 농도에서 공비점을 형성하여 일반 증류로는 분리하기 힘들어 Benzene, Cyclohexane 등의 Entrainer를 첨가하여 상대휘발도를 변화시켜 분리하는 공비증류가 이용되고 있다. 그러나 공비증류는 에너지 사용량이 많고 유독한 물질을 사용하므로 투과증발법과 같은 저에너지 소비형, 환경 친화적인 공정에 대한 관심이 높아지고 있다. 투과증발법에 의한 유기용매 농축공정은 물과의 친화성이 높은 비다공성 막을 이용하여 선택적으로 물을 투과하여 유기용매를 탈수하는 방법으로 투과를 위한 Driving force는 Feed side와 Permeate side사이의 Chemical potential gradient로 이는 물에 대한 Partial vapor pressure difference로 다음과 같이 표시된다.

$$\Delta\mu_{F/P,W} = RT \ln \frac{x_w \gamma_w P_{o,w}}{y_w P_P}$$

따라서 투과 속도를 높이기 위해서 Permeate side를 진공 상태로 하여 투과하는 물질을 기화시키고 이를 다시 응축하여 Permeate side의 압력을 낮게 유지시켜야 한다.

본 연구에서는 에탄올과 물의 공비혼합물을 대상으로 하여 Feed 온도, Permeate 응축 온도와 같은 투과증발 공정 변수가 에탄올 탈수 성능에 미치는 영향을 Pilot test를 통해 알아보며, 몇가지 운전 조건하에서 대략적인 막 면적 설계 Data를 구해본다. 본 연구에 사용된 Pilot unit은 독일의 Deutsche Carbone GFT사에서 도입된 것으로 PVA/PAN 복합막을 사용하였으며, 이는 에탄올, IPA, MEK, Ethyl acetate 등의 Neutral solvent의 탈수공정에 상업적으로 이용되고 있다. Pilot test는 Retentate를 Feed로 재순환하여 에탄올을 농축하며, 시간에 따라 Feed의 농도를 측정하는 Batch Mode로 진행되었으며, 주요 운전 조건 및 Pilot plant 사양은 표 1과 같으며, 그림 1은 공정 P&ID를 나타낸다.

Table 1. Pilot plant operating conditions & specification

Operating conditions

Initial feed concentration: 93 wt% Ethanol
 Feed temperature at module inlet: 70, 80, 85 °C
 Permeate condensation temperature: 0, 18 °C
 Feed circulation rate: 80 l/hr

Specification

Membrane area: 4 m² (in 4 stages)
 Module type: Plate & Frame type
 Heating unit: Electric, EG/water mixture, 6 kW

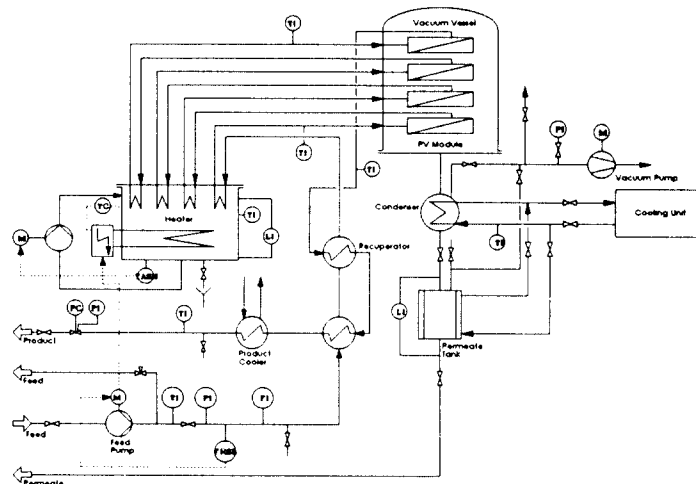


Fig.1 P&ID of Pervaporation Pilot Unit

2. 결과

1) Feed 온도 및 Permeate 응축 온도가 에탄올 탈수 성능에 미치는 영향

그림 2는 투과증발 막모듈 입구 온도를 달리하여 에탄올 탈수 성능을 조사한 결과로 Feed 온도가 증가함에 따라 탈수 속도가 증가함을 볼 수 있다. 이는 막내부에서의 확산 속도의 증가와 함께 Feed side에서의 물의 Partial vapor pressure 증가로 해석할 수 있다. Permeate side에서 기화된 water-rich permeate의 응축은 Permeate side의 압력을 낮추어 투과에 대한 Driving force를 유지하게 하는 중요한 조작으로 이에 대한 영향을 그림 3에서 보여주고 있다. 고농도의 에탄올에서 Permeate side 압력을 감소시킬수록 농축 정도가 좋을 수 있는데, 이는 Feed와 Permeate사이의 Partial pressure 차가 증가함에 기인하며, 원하는 에탄올 순도가 높은 경우에는 응축 온도를 더욱 낮춰져야 한다.

Figure 2. Plot of feed concentration vs. operation time: Effect of feed temperature

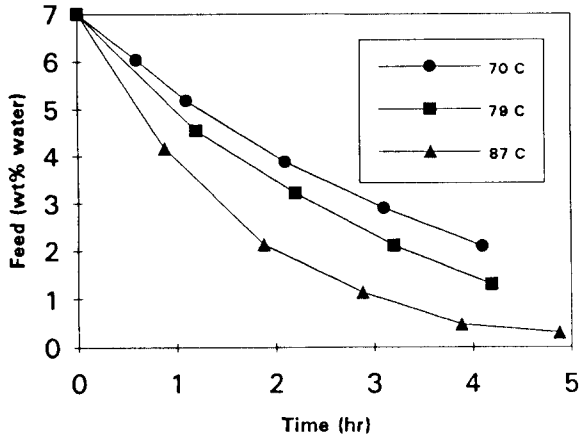
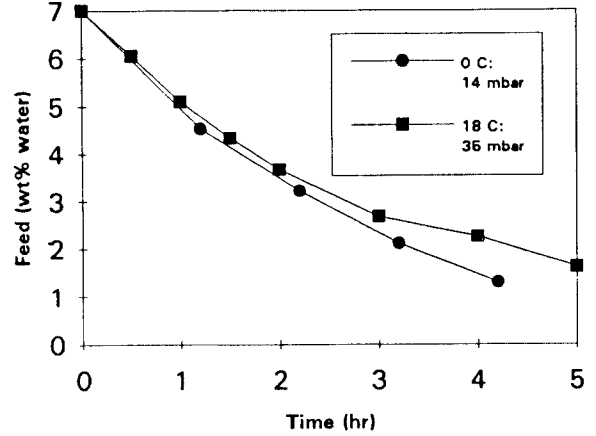


Figure 3. Plot of feed concentration vs. operation time: Effect of permeate condensation temperature



2) 대략적 막면적 Data 도출

Batch mode 에탄올 탈수 Pilot test에서 시간에 따른 물-에탄올 Feed 양 및 조성의 변화는 아래 식으로 간단하게 표시할 수 있다.

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{J_w \cdot A}{C_{w,P}}$$

$$\frac{dC_{w,F}}{dt} = -\frac{J_w \cdot A}{M} \cdot \left(1 - \frac{C_{w,F}}{C_{w,P}}\right)$$

where, $J_w = k \cdot C_w$
 $C_{w,P} = \text{func.}(C_{w,F})$

여기서, $C_{w,F}/C_{w,P} \approx 0$, $dM/dt \approx 0$ 라고 가정하면 k 를 다음식에 의해 구할 수 있다.

$$k = \left(\frac{M}{t \cdot A}\right) \ln(C_{w0}/C_{w1})$$

본 Test에서는 $\ln(C_{w0}/C_{w1})$ vs. time에 관한 측정 data로부터 Linear regression해서 k 를 구하였다. 탈수하고자하는 Feed 양, 초기 농도, 원하는 순도가 주어질 때 필요한 막면적은 구한 k 값으로부터 아래 식에 의해 구할 수 있으며, 몇가지 조건을 달리하여 그 결과를 표 2에 나타내었다.

$$A = 1.2 \left(\frac{Q}{k}\right) \ln(C_{w0}/C_{w1})$$

여기서, 1.2는 Scale-up하는 경우, 막/모듈내에서의 Feed 온도 감소를 고려한 Safety factor이다.

Table 2. Permeation mass transfer coefficient (k) & Membrane area data

	Run #1	Run #2	Run #3	Run #4
Average Feed temperature (°C)	70	79	87	79
Condensation temperature (°C)	0	0	0	18
Permeate side pressure (mbar)	14	14	14	35
Mass transfer coefficient (-)	2.93	4.11	5.83	3.6
Membrane area (m ²)*	659	470	331	536

* Ethanol dehydration

Feed flow: 1000 kg/hr

95 wt% ethanol in feed → 99 wt% ethanol in product

3. Nomenclature

A	Membrane area
$C_{w,F}$	Weight fraction of water in the feed
$C_{w,P}$	Weight fraction of water in the permeate
C_{w0}	Initial weight fraction of water in the feed
C_{wf}	Final weight fraction of water in the feed
J_w	Partial permeation flux of water
k	Mass transfer coefficient for permeation
M	Feed amount
$P_{o,w}$	Saturation vapor pressure of water
P_p	Permeate side pressure
Q	Feed flow rate
R	Gas constant
T	Temperature
t	time
x_w	Mole fraction of water in the feed liquid phase
y_w	Mole fraction of water in the permeate vapor phase
γ_w	Activity coefficient of water
$\Delta\mu_{F,P,W}$	Chemical potential difference of water between feed and permeate side

4. 참고문헌

- H.L.Fleming, "Consider Membrane Pervaporation", *Chemical Engineering Progress*, July 1992.
- R. Rautenbach, S. Klatt, J. Vier, "State of the art of pervaporation: 10 years of industrial PV", *Proceedings of 6th industrial conference on PV process in the chemical industry*, September, 1992.
- R. Abouchar, H. Bruschke, "Long-term experience with industrial pervaporation plants, *Proceedings of 6th industrial conference on PV process in the chemical industry*, September, 1992.
- R.Y.M.Huang, *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991.