

## 표면 개질한 알루미나막을 통한 ester 수용액의 증기 투과

오한기·송근호·이광래

강원대학교 공과대학 화학공학과  
(2000년 11월 10일 접수, 2000년 12월 23일 채택)

### Vapor Permeation of Aqueous Ester Solutions Through Surface-modified Alumina Membrane

Han-Ki Oh, Kun-Ho Song, and Kwang-Rae Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Kangwon National University,  
Chunchon 200-701, Korea

(Received November 10, 2000, Accepted December 23, 2000)

**요 약 :** Ethyl esters (aroma model compounds; ethyl acetate, ethyl propionate, ethyl butyrate) 수용액으로부터 aroma 화합물의 회수를 위해, 표면 개질한 알루미나막을 이용하여 증기 투과를 수행하였다. Ethyl butyrate의 구동력이 가장 큼에도 불구하고, 투과부에서 ethyl ester의 농도는 ethyl butyrate가 가장 높았으며, ethyl propionate, acetate의 순서로 나타났다. 또한, 물에 대한 ester 화합물의 용해도가 상당히 낮기 때문에 투과부에서 상분리가 일어나 순수한 aroma 화합물을 얻을 수 있었다. 실험 결과, 제조된 소수성 알루미나막은 에스테르 화합물에 대해 높은 선택도와 투과 플럭스를 보여 주었다.

**Abstract :** The recovery of three ethyl esters (aroma model compounds; ethyl acetate, ethyl propionate, ethyl butyrate) from aqueous solutions was studied for vapor permeation with surface-modified hydrophobic alumina membrane. Although the driving force of ethyl butyrate is the highest, the ethyl butyrate concentration in permeate is lower than those of propionate and acetate. Since the solubility of aroma compounds for water is very low, phase separation occurred in permeate, and we could obtain pure ethyl esters. The experimental results showed that the porous hydrophobic alumina membrane had high selectivity and permeation flux on the ester-model compounds.

## 1. 서 론

막에 의한 증기투과(Vapor permeation: VP)는 공급부가 보통 기체와 증기의 혼합물 상태인데 이중 기체보다 투과도가 상대적으로 큰 증기가 막을 통해 선택적으로 투과함으로써 분리가 일어나는 경우이다. 일반적으로 증기투과는 대기압 정도의 낮은 압력에서 행해지며, 추진력의 구배를 주기 위해 투과부에 진공 펌프를 이용한다. 보통 200 mbar 이하의 진공이 가해지며, 투과된 증기는 트랩에 응축되어 회수된다. 투과 증발에 비해 증기투과의 경우 막 양단에서 상변화가

없기 때문에 투과측에서의 잠열이 필요없고, 팽윤이 감소되므로 막의 수명이 길어진다. 또한, 공급액측의 압력을 증가시킴으로 처리 용량을 늘릴 수 있으며 증류와 병행시스템이 가능하다는 장점을 가지고 있다[1].

투과증발 공정은 생물산업 분야에 많은 장점이 있다. Fermenter와 함께 설치함으로써 아로마 화합물과 같은 온도에 민감한 휘발성 유기 화합물의 추출에 적당하다. 이런 추출 기술은 bioreactor로부터 값진 휘발성 유기 화합물의 연속적인 추출을 할 수 있는 장점이 있다. 또한, bioreactor로부터 product inhibitor 인 VOC's의 연속적인 제거로 bioreactor의 생산성

향상을 기대할 수 있다[2]. 최근에 투과증발 공정이 biotechnology에 의해 생산되는 aroma 화합물의 연속 추출에 사용되었다[3]. 많은 연구자들이 실제 산업의 liquid media로부터 aroma 화합물을 회수하기 위해 투과증발을 적용하였다. Souchon 등[4]은 PDMS (polydimethylsiloxane)막이 spicy flavor인 3-octanone에 대해 특히 선택적이라는 것을 보여주었다. 또한, 상업용 투과증발막이 apple juice evaporator 응축물로부터 알데히드, 알콜, 에스테르의 회수에 사용되었다[5].

지금까지는 수용액으로부터 아로마 화합물 회수에 대한 연구가 비다공성 고분자막 특히, PDMS (polydimethylsiloxane)와 PEBA(poly ether-block-amide)막을 사용하여 많은 연구자들에 의해 수행되었다[6]. 일반적으로 비다공성 고분자막을 사용한 투과증발은 투과 플럭스가 상당히 작기 때문에, 본 연구에서는 투과 플럭스의 향상을 위해 기공 크기가 0.12 μm 인 다공성 지지체인 알루미늄막 표면에 silane coupling agent를 이용하여 코팅함으로써 소수성 알루미늄막을 제조하여 비다공성 고분자막과 성능을 비교하였다. 과일 향기의 대표적인 aroma 화합물인 ethyl acetate, ethyl propionate, ethyl butyrate 수용액에 대하여 증기투과(VP)를 수행하여 각 성분의 투과 특성을 조사하였다.

## 2. 이 론

유기 액체 혼합물의 투과성능을 측정하는 중요한 투과분리 매개변수는 투과속도와 분리계수이다. 투과속도를 나타내는 값으로는 플럭스(Flux)가 사용되며, 투과속도는 일반적으로 막두께가 단위속에 포함되어 있지 않기 때문에  $g/m^2 \cdot hr$ ,  $kg/m^2 \cdot hr$ ,  $l/m^2 \cdot hr$ 의 단위로 표시되는 경우가 많다.

### 2.1. 선택도 (Selectivity)

이성분 액체혼합물의 선택도는 다음과 같이 분리계수(separation factor,  $\alpha$ )와 농축계수(enrichment factor,  $\beta$ )로 표현된다.

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{(1-y_i)/(1-x_i)} \quad (1)$$

$$\beta = \frac{y_i}{x_i} \quad (2)$$

여기서,  $x_i$ 와  $y_i$ 는 각각 공급측과 투과측에서 투과가 많이 된 성분의 조성을 나타낸다. 증기투과에서의 분리 매커니즘은 두단계로 나누어 생각할 수 있다. 첫 번째 단계는 공급액의 액체가 기상으로 변하는 단계이고( $\alpha_i^{VLE}$ ), 두 번째 단계는 막을 통해 증기가 투과되는 단계이다( $\alpha_i^M$ ).

$$\alpha_i^{VLE} = \frac{p_i^{feed}/p_j^{feed}}{x_i^{feed}/x_j^{feed}} \quad (3)$$

with  $p_i^{feed} = x_i^{feed} \gamma_i^{feed} p_i^o(T^{feed})$

$$\alpha_i^{Mem} = \frac{p_i^{perm}/p_j^{perm}}{p_i^{feed}/p_j^{feed}} \quad (4)$$

with  $p_i^{perm} = x_i^{perm} p_T$

여기서  $p_i$ 는 성분 i의 부분압력,  $\gamma_i^{feed}$ 는 공급부에서 성분 i의 활동도 계수,  $p_i^o(T^{feed})$ 는 공급온도  $T^{feed}$ 에서 성분 i의 포화 증기압,  $p_T$ 는 투과부에서의 전체압력을 나타낸다.

$\gamma_i^{feed}$ 은 UNIFAC, Margules 등의 식으로,  $p_i^o(T^{feed})$ 은 Antoine식으로 계산할 수 있다. 막을 통해 기체가 투과되는 시스템 전체의 분리 선택도( $\alpha_i$ )는 두 단계의 선택도의 곱으로 나타내며 다음과 같은 식을 만족한다.

$$\alpha_i = \alpha_i^{VLE} \alpha_i^{Mem} \quad (5)$$

### 2.2. 소수성과 접촉각

비다공성인 평판 표면에 액체 방울을 떨어뜨려 접촉각을 측정함으로써 wettability를 얻을 수 있다. 막과 막에 접하는 액체가 친화력이 적은 경우는 접촉각( $\theta$ )은 90° 이상이 되며 친화력이 높은 경우에는 90° 이하가 된다. 접촉각이 90° 이상이 되면 액체가 막표면에 젖지 않게 된다. 만약 표면이 porous하고 접촉각이 90° 이하가 되면 액체가 기공을 통해 통과하게 된다. 이것은 다음과 같은 Laplace식에 의해 설명될 수 있다.

$$\Delta p = -\frac{2\lambda_i}{D} \cos \theta \quad (6)$$

여기서  $\theta > 90^\circ$  이면  $\Delta p$ 가 0보다 크게 된다. Laplace식에 따라 일정 유한압력이 가해졌을 때에만 액체가 막을 통해 투과한다. 식(6)에서 볼 수 있듯이,

**Table 1.** Some properties of the esters used in the study

Compound	Specific mass (g/cm <sup>3</sup> )	Molecular weight (g/mol)	Molar volume (cm <sup>3</sup> /mol)	Boiling point (°C)	Water solubility at 25°C (g/cm <sup>3</sup> )
Ethyl acetate	0.902	88.1	97.7	77	0.084
Ethyl propionate	0.891	102.13	114.6	99	0.020
Ethyl butyrate	0.879	116.16	132.2	121	0.006
Water	1.000	18.01	18.01	100	(solvent)

wettability는 기공크기 (D), 액체의 표면 장력 ( $\lambda$ ), 막을 구성하는 물질의 표면 에너지 ( $\theta$  혹은  $\cos \theta$ ) 등의 세가지 요소에 의존한다. Wetting pressure는 막의 pore 크기에 반비례한다.

### 3. 실험

분리대상 물질로 과일 냄새의 대표적인 aroma 화합물인 ethyl acetate, ethyl propionate, ethyl butyrate를 선택했다. 특히, ethyl acetate는 과일 주스[7]나 알코올 음료[8]와 같은 액체 식품이나 biological media에 존재하고 있다.

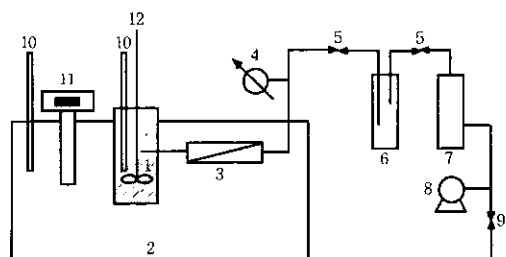
#### 3.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 aroma 화합물 즉, ethyl acetate, ethyl propionate, ethyl butyrate는 Aldrich로부터 구입하였다. 이들 화합물의 물리적 특성을 Table 1에 정리하였다. 그리고 silane coupling agent는 Aldrich사 제품, chloroform은 Junsci chemical사 제품을 사용하였다. 실험에 사용된 물은 초순수 제조기(Milli-Q UF plus)로부터 만들어진 초순수를 사용하였다.

다공성 지지막은 동서(주)로부터 구입한 알루미늄( $Al_2O_3$ ) 막을 사용하였다. 알루미늄 막의 표면이 소수성이 되도록 하기 위해 silane coupling agent를 사용하였다. 코팅된 순수 알루미늄 막 표면의 불순물을 제거하기 위해 acetone으로 세척하여 건조하였다. 다공성 알루미늄막을 silane coupling agent 용액에 상온에서 12시간 동안 담가 두어 코팅하였다. 12시간 동안 처리된 알루미늄 막을 다시 코팅 용액으로 세척하였다. 그리고 코팅 용액을 제거하기 위해서 chloroform으로 알루미늄 막을 세척후 건조하였다. 마지막으로 알루미늄 막의 표면에 남아 있는 잔류 chloroform을 제거하기 위해서 초순수로 반복적으로 세척하였다. 제조된 소수성 알루미늄막 표면에 물방울을 떨어뜨려 막에 대한 물방울의 접촉각을 Fig. 1에 나타내었다.



**Fig. 1.** Photograph of water droplet placed on a surface-modified alumina membrane.



**Fig. 2.** Test unit for vapor permeation process : (1) feed tank, (2) isothermal bath, (3) membrane cell, (4) pressure gauge, (5) valve, (6) cold trap, (7) dryer, (8) vacuum pump, (9) needle valve, (10) thermometer, (11) immersion circulator-heater-controller, (12) magnetic drive.

#### 3.2. 증기투과 실험

증기 투과 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다. 소수성 알루미늄막을 통한 투과 증기는 cold trap에서 수집되었다. 투과부에서 투과된 증기의 응축을 위해 cold

**Table 2.** Summary of the chromatography operating conditions for each tested aroma compounds

	Ethyl acetate, Ethyl propionate, Ethyl butyrate
Packing material	Porapak Q
Volume injected	1 $\mu$ l
Injector temperature	240 $^{\circ}$ C
Oven temperature	220 $^{\circ}$ C
Detector temperature	240 $^{\circ}$ C
Detector type	TCD
He flow (ml/min)	40

trap bath(제이오텍(주), CTB-20)를 사용하였고 -70 $^{\circ}$ C를 유지할 수 있었다. 투과부의 진공은 진공펌프(SINKU KIKO사, G-100)로 유지하였다. 투과 실험을 하는 동안 투과부의 압력은 U-manometer를 사용하여 측정하였으며 압력은 1 torr 이하였다. 건조기를 설치하여 대기중의 수분이 cold trap 내에 응축되는 것을 방지하였다.

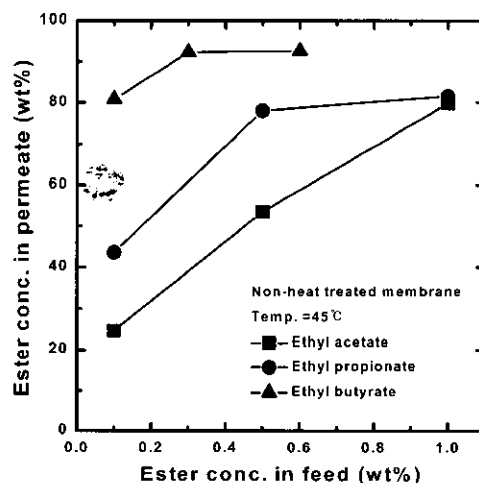
공급액의 농도는 초순수로 희석하여 조절하였다. 45 $^{\circ}$ C에서 ethyl acetate, ethyl propionate, ethyl butyrate 각각에 대해 실험을 수행하였고 30 $^{\circ}$ C에서 ethyl butyrate에 대해 투과 실험을 행하여 공급액의 농도와 온도 변화에 따른 투과 플럭스와 선택도를 조사하였다. 공급 탱크에 담긴 액체와 증기가 평형에 도달하고 막과 증기가 평형에 도달하도록 최소 3시간 이상 방치 후 투과 실험을 행하였다. 투과 실험 시간은 공급액의 농도가 일정하게 유지 되도록 충분히 짧게 수행하였다. 투과 플럭스는 투과물의 무게로부터 계산하였다.

Ethyl acetate, ethyl propionate, ethyl butyrate 각각의 농도는 가스 크로마토그래피(SHIMADZU GC-14B)를 사용하여 분석하였다. GC분석 조건의 세부사항은 Table. 2에 나타내었다. 투과액은 aroma 화합물의 농도가 포화농도 이상으로 농축되어 물과 상분리가 일어나 용매로 에탄올을 적당량 첨가하여 분석하였다. GC분석 결과 주입 농도와 분석 농도가 다르게 나타났다. 따라서 각 투과액의 농도는 GC calibration을 통해 산출하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 증기투과에 의한 aroma 화합물 수용액의 분리특성

45 $^{\circ}$ C에서 각 ester 공급용액의 농도를 저농도에서 1 wt%까지 변화시키면서 증기 투과를 수행하였다. 공



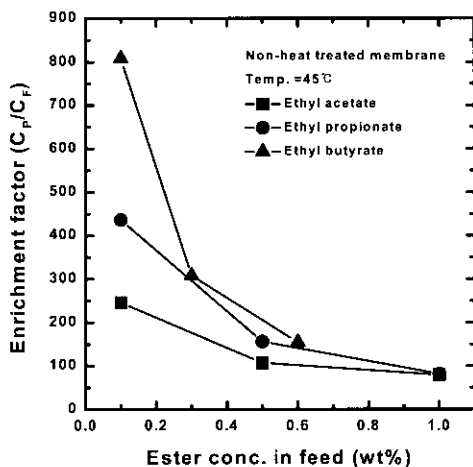
**Fig. 3.** Ester concentration in permeate by vapor permeation.

급부 농도 변화에 따른 투과부에서의 각 아로마 화합물의 농도를 Fig. 3에 나타내었다. 투과부에서 ethyl acetate, ethyl propionate, ethyl butyrate의 농도는 각각 24.6~79.9 wt%, 43.6~81.6 wt%, 80.8~92.6 wt% 까지 농축이 되었다. 그러나 각 ester 화합물의 물에 대한 용해도가 상당히 작으므로 투과부에서 상분리가 일어나 거의 순수한 ester 화합물을 얻을 수 있었다. 45 $^{\circ}$ C에서 ethyl acetate, ethyl propionate, ethyl butyrate의 증기압(mmHg)이 각각 232.272, 99.927, 42.077로 공급부 증기상에서 ethyl acetate의 조성과 구동력이 가장 큼에도 불구하고, 투과부에서 포집된 ethyl butyrate의 농도가 가장 높았으며, ethyl propionate, ethyl acetate의 순서로 나타났다. Ethyl butyrate의 경우, 공급부 농도가 0.3~0.6 wt%까지 증가함에 따라 투과부에서의 농도는 92.3~92.6로 더 이상의 농축이 어려웠다.

45 $^{\circ}$ C에서 공급부 ester 화합물의 농도 증가에 따른

**Table 3.** Effect of dead space of the inside of module and comparison of vapor permeation at 30°C

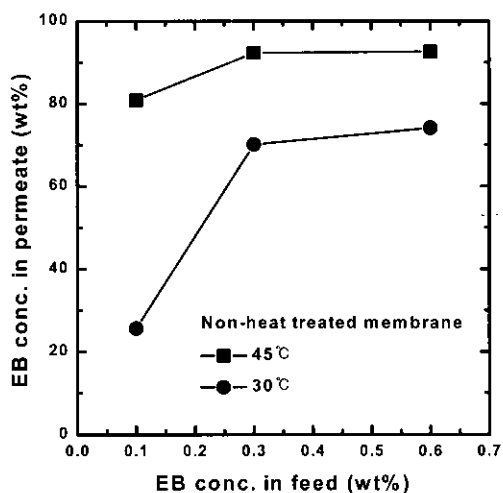
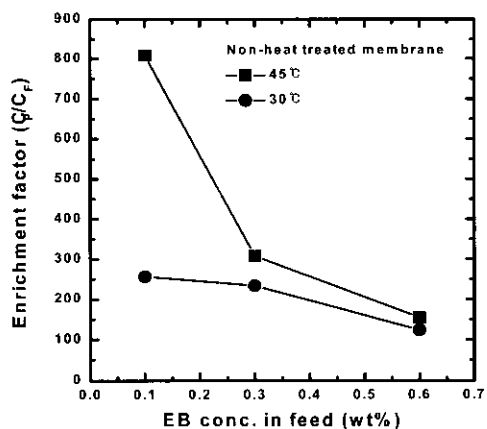
	Feed conc. (wt%)	Permeate conc. (wt%)	EB flux (kg/m <sup>2</sup> h)	Water flux (kg/m <sup>2</sup> h)	Note
VP	0.6	74.079	0.242	0.085	module use
	0.6	76.997	0.390	0.117	module non-use

**Fig. 4.** Dependence of enrichment factor on feed composition in vapor permeation.

농축계수의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Ethyl butyrate의 경우, 공급부의 농도가 0.1~0.6 wt%로 증가함에 따라 농축계수는 808.4에서 154.4로 급격히 감소하였으며, ethyl propionate와 ethyl acetate는 완만히 감소하였다. Aroma 화합물의 투과 플럭스는 실험장치의 문제로 실험 데이터가 명확하지 않아 명시하지 않았다. 모듈을 사용하여 증기투과 실험을 수행하였는데 모듈내 dead space가 존재하여 플럭스가 실제보다 작았기 때문이다. 모듈을 사용했을 때와 사용하지 않고 막을 공급부 증기상에 함침시켜 실험했을 때, 플럭스 차이를 알아보기 위하여 30°C에서 0.6 wt% ethyl butyrate 수용액에 대한 증기투과 실험을 수행하였다. 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 투과부에서 ethyl butyrate의 농도 변화는 큰 차이가 없었지만, 투과 플럭스는 약 1.6배의 차이를 보이고 있다. 증기투과는 공급부의 압력을 높임으로써 구동력을 크게 할 수 있기 때문에 공급부 압력을 높일 경우, 더 큰 플럭스를 보일 것으로 예상된다.

#### 4.2 증기투과 공정에서 온도의 영향

공급부 온도와 ethyl butyrate의 조성에 따른 농축계수와 투과부에서의 농도를 Fig. 5, 6에 나타내었다. 일반적으로 증기투과 공정에서 공급부의 온도가 증가

**Fig. 5.** Effect of feed temperature on permeate concentration in vapor permeation.**Fig. 6.** Effect of feed temperature on enrichment factor in vapor permeation.

함에 따라 투과 플럭스는 증가한다. 이러한 현상은 온도 증가에 따른 확산계수의 증가로 이해될 수 있다. 하지만, 온도에 따른 분리계수의 변화는 쉽게 설명될 수 없다. Uragami 등[9]의 연구에서는 온도 증가에 따라 증가하며, Jansen 등[10]의 실험 결과는 온도 증가에 따라 감소하였다. 지금까지, 분리계수의 이러한

현상에 대한 일반적인 설명이 존재하지 않는다[11]. 소수성 알루미늄아막을 사용한 본 연구에서는 온도증가에 따라 선택도가 증가하였다.

## 5. 결 론

과일 냄새의 대표적인 aroma 화합물인 ethyl acetate, propionate, butyrate 수용액에서 aroma 화합물을 추출하기 위해 증기투과를 수행하였다.

45℃에서 각 ester 공급용액의 농도를 저농도에서 1 wt%까지 변화시키면서 증기 투과를 수행한 결과, 투과부에서 ethyl acetate, ethyl propionate, ethyl butyrate의 농도는 각각 24.6~79.9 wt%, 43.6~81.6 wt%, 80.8~92.6 wt%까지 농축이 되었다. 그러나 각 ester 화합물의 물에 대한 용해도가 상당히 작으므로 투과부에서 상분리가 일어나 거의 순수한 ester 화합물을 얻을 수 있었다.

제조된 알루미늄아막은 폐수중의 VOCs 회수, 쥬스, 와인, 식품(foods)로부터 천연 aroma/flavor의 회수, 그리고 생물반응기(bioreactor)와 결합하여 사용함으로써 고부가제품(high valued products) 생산에 적용 가능성을 보여 주었다.

## 사 사

본 연구는 “한국과학재단 지정 강원대학교 부설 석재복합 신소재 제품 연구센터”의 지원에 의하여 수행되었음.

## Nomenclature

$D$	: pore size
$p^o$	: saturated vapor pressure
$p$	: partial pressure
$p_T$	: total pressure in the permeate
$T$	: temperature
$x, y$	: molar fraction

## Greek Letters

$\alpha_i$	: overall separation factor of the vapor permeation operation
$\alpha_i^{VLE}$	: separation factor of the vapor-liquid equilibrium in the feed

$\alpha_i^{Mem}$	: overall separation factor of the membrane
$\beta$	: overall enrichment factor
$\lambda_i$	: activity coefficient
$\gamma$	: surface tension of the liquid

## Superscript

feed	: in the feed
perm	: in the permeate

## Subscript

$i$	: concerns compound 'i'
$j$	: concerns compound 'j'

## 참 고 문 헌

1. 차준석, *Membrane J.(Korean)*, 7(3), 111 (1997).
2. A. Baudot and M. Marin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 4458 (1999).
3. N. Ishii, M. Matsumura, H. Kataoka, H. Tanaka, and K. Araki, *Bioprocess Eng.*, 13, 119 (1995).
4. I. Souchon, P. Godiard, and A. Voilley, *Odours VOC's J.*, 1, 124 (1995).
5. E. Bengtsson, G. Trägårdh, B. Hallström, *Lebensm. Wiss. Technol.*, 25, 29 (1992).
6. N. Rajagopalan and M. Cheryan, *J. Membrane Sci.*, 104, 243 (1995).
7. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", 2nd Ed., Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1991).
8. M. Ciani and F. Maccarelli, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 14, 199 (1998).
9. T. Uragami, K. Morikawa, and H. Okuno, *Polymer*, 30, 1117 (1989).
10. A. E. Jansen, W. F. Versteeg, B. van Engelenburg, and J.H. Hanemaaijer, "Dehydration of alcohols by vapour permeation", In: E.F. Vasant and R. Dewolfs (Eds.), Gas separation Technology. Elsevier, Amsterdam, pp.413-427, (1990).
11. R. D. Noble and S. A. Stern, "Membrane separations technology principles and applications", Elsevier Science, USA (1995).