

소수성 알루미나막의 증기투과에 의한 에탄올의 분리

Separation of ethanol/water mixtures with hydrophobic alumina membrane in vapor permeation

이 상 인* 송 근 호** 이 광 래***
Lee, Sang-In Song, Kun-Ho Lee, Kwang-Rae

Abstract

The surface of porous alumina membrane was modified with silane coupling agent in order to enhance hydrophobicity. The contact angle of water to the surface-modified alumina membrane was greater than 90° . The surface-modified membrane was tested in vapor permeation for the concentration of aqueous ethanol. With the increase of ethanol concentration in the feed, permeation flux increased due to the greater affinity of ethanol with surface-modified alumina membrane than that of water. The experimental results showed that the permeation rate of surface-modified alumina membrane was 15~1000 times greater than that of polymer membranes.

키워드 : 증기투과, 에탄올, 투과속도

Keywords : vapor permeation, ethanol, permeate rate

1. 서론

최근에 에너지효율면에서 에탄올이나 유기물을 선택적으로 투과시키는 막이 주목받고 있다. 에탄올을 선택적으로 투과시키는 막은 저농도 에탄올의 농축에 유리하며 물을 선택적으로 투과시키는 막은 고농도 에탄올의 농축에 유리하다.[1] 고성능의 에탄올선택성을 가진 막이 완성되면 전분발효법에 의한 에탄올 분리정제 기술확립 및 유기물의 분리농축이 가능해진다.[2] 막분리중에서 에탄올의 농축에 사용되는 분리기술의 일부로서 증기투과법과 투과증발법이 있다.

분리막을 이용한 증기투과법(vapor permeation;

VP)과 투과증발법(pervaporation; PV)이 1980년대에 들어와서 액체혼합물을 효과적으로 분리하는 한 방법으로 이용되기 시작하였다.[3,4] 투과증발에서는 feed가 액체상태의 혼합물로, 분리되어지는 성분이 막을 통과한 후 투과부(permeate side)에서 증기상태로 증발되는 반면, 증기투과는 feed가 보통 기체와 증기의 혼합물 상태인데 이중 기체보다 투과도가 상대적으로 큰 증기가 막을 통해 선택적으로 투과함으로써 분리가 일어나는 경우이다. 일반적으로 증기투과는 대기압 정도의 낮은 압력에서 행해지는 것이 보통이고, 추진력을 주기 위해 투과부(permeate side)에 진공펌프를 이용한다. 보통 200mbar이하의 진공으로 유지하며 투과된 증기는 트랩에 응축되어 회수된다. 투과증발에 비해 증기투과의 경우에는 막 양단에서 상변화가 없기 때문에 분리공정에 있어서의 증발 엔탈피를 공급하는 문제를 피할 수 있고, 장치도 간단하며 막의 feed side에서의 농도농극도 적어 막의 수명도 길

* 강원대학교 대학원 화학공학과 석사과정

** 강원대학교 대학원 화학공학과 박사과정

*** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

어질 수 있다. 또한, 공급액측의 압력을 증가시킴으로써 처리 용량을 늘릴 수 있으며 증류와 병행 시스템이 가능하다는 장점이 있다.[4-7]

그러나 지금까지 증기투과 공정에서 사용된 막은 비다공성막으로, 이 비다공성막은 선택도가 높은 장점에 비해 투과 플럭스가 낮은 단점을 가지고 있다.[8] 최근에 비다공성막의 낮은 투과 플럭스를 향상시키기 위하여 다공성 막을 증기투과에 사용함으로써 투과 플럭스를 증대하려는 방향으로 연구가 수행되고 있다. 일반적으로 비다공성 고분자막을 사용한 증기투과는 투과 플럭스가 상당히 작기 때문에, 본 연구에서는 투과 플럭스의 향상을 위해 기공크기가 0.12 μm 인 알루미나막을 지지체로 하여 소수성인 silane coupling agent로 코팅함으로써 소수성을 띠는 알루미나막을 제조하였으며, 이 표면개질한 알루미나막을 통한 에탄올 수용액의 투과 특성을 조사하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 증기투과막의 분리특성

2.1.1. 증기투과속도

멤브레인의 투과성능을 측정하는 중요한 투과분리 파라메타는 투과속도와 분리계수이다. 투과속도를 나타내는 값으로는 플럭스(flux)가 사용되며, 투과속도는 일반적으로 막두께가 단위속에 포함되어 있지 않기 때문에 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$, $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$, $\ell/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 의 단위로 표시되는 경우가 많다. 투과실험을 행하여, Δt 시간 동안에 투과된 양을 Δw 라 하면 분리막을 통한 투과속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_i = \frac{\Delta w}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

$$J_i = J_i \cdot y_i \quad (2)$$

여기서, J_i 는 전체투과속도 [$\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$], J_i 는 각 성분의 투과속도, A 는 막의 유효투과면적, y_i 는 투과된 액체의 각 성분의 조성을 나타낸다.

2.1.2. 선택도

이성분계 혼합물의 선택도는 다음과 같이 분리계수(separation factor)와 농축계수(enrichment factor)의 두가지로 표현된다.

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{(1-y_i)/(1-x_i)} \quad (3)$$

$$\beta = \frac{y_i}{x_i} \quad (4)$$

여기서 x_i 와 y_i 는 각각 공급액측과 투과액측에서 투과가 많이 된 성분의 조성을 나타낸다.

증기투과에서 분리되는 메카니즘은 두단계로 나누어진다. 첫 번째 단계는 공급액의 액체가 기상으로 변하는 단계이고(α_i^{VLE}), 두 번째 단계는 막을 통해 기체가 투과되는 단계이다(α_i^M).

$$\alpha_i^{VLE} = \frac{p_i^{feed}/p_j^{feed}}{x_i^{feed}/x_j^{feed}} \quad (5)$$

$$\text{여기서, } p_i^{feed} = x_i^{feed} \gamma_i^{feed} p_i^0(T^{feed}),$$

$$p_j^{feed} = x_j^{feed} \gamma_j^{feed} p_j^0(T^{feed})$$

$$\alpha_i^M = \frac{p_i^{perm}/p_j^{perm}}{p_i^{feed}/p_j^{feed}} \quad (6)$$

여기서, $p_i^0(T^{feed})$ 와 $p_j^0(T^{feed})$ 는 공급액의 온도($^{\circ}\text{C}$)에서 성분 i 와 j 의 포화증기압(mmHg)이고, γ_i 와 γ_j 는 공급액의 성분 i 와 j 의 활동도계수이다. γ 와 p^0 는 Margules's식과 Antoine's식에 의해 계산할 수 있다.[9,10] 막을 통해 기체가 투과되는 시스템 전체의 분리선택도(α_i)는 두 단계의 선택도의 곱으로 나타내며 다음과 같은 식으로 나타낸다.[11]

$$\alpha_i = \alpha_i^{VLE} \alpha_i^M \quad (7)$$

2.2. 소수성과 접촉각

고체 표면에 액체 방울을 떨어뜨려 접촉각을 측정함으로써 젖음도(wettability)를 얻을 수 있다. 막과 막에 접하는 액체가 친화력이 적은 경우는 접촉각(θ)은 90° 이상이 되며, 친화력이 높은 경우에는 90° 이하가 된다. 접촉각이 90° 이상이 되면 액체가 막표면에 젖지 않게 되며, 소수성을 나타낸다. 만약 표면이 porous하고 접촉각이 90° 이하가 되면 액체가 기공을 통해 통과하게 된다. 이것은 다음과 같은 Laplace식에 의해 설명될 수 있다.

$$\Delta p = -\frac{2\lambda_l}{r} \cos \theta \quad (8)$$

여기서, γ 는 기공크기, λ_l 는 액체의 표면장력, θ 는 접촉각을 나타내며, $\theta > 90^{\circ}$ 이면 Δp 보다 크게 된다. Laplace식에 따라 일정 유한압력이 가해졌을 때에만 액체가 막을 통해 투과한다. 식(8)에서 볼 수 있듯이, wettability는 기공크기(γ 액체

의 표면장력(λ), 막을 구성하는 물질의 표면 에너지(θ)에 의존한다.

3. 실험

표면개질한 소수성 알루미늄막을 이용하여 에탄올(ethanol)수용액의 증기투과(vapor permeation)특성과 제조한 막의 분리성능을 조사하였다.

에탄올(ethanol), silane coupling agent는 Aldrich로부터 구입하였으며, chloroform은 Junsei Chemical사 제품을 그대로 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. 코팅전 순수 알루미늄막 표면의 불순물을 제거하기 위해 acetone으로 세척하여 건조하였다. 알루미늄막의 표면이 소수성을 띠게 하기 위해 silane coupling agent로 코팅하였다. 알루미늄막의 표면에 남아 있는 잔류 chloroform을 제거하기 위해서 초순수로 반복적으로 세척하였다.[12] 소수성으로 표면개질한 알루미늄막 표면의 물방울에 대한 접촉각을 Fig. 1에 나타내었다.

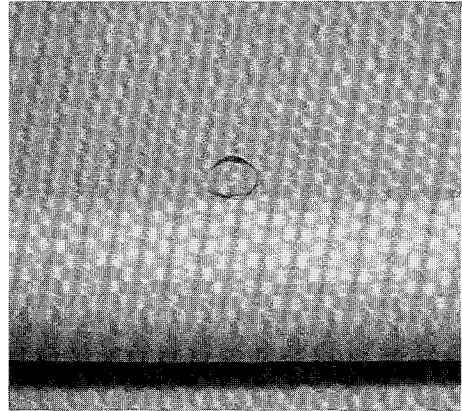


Fig. 1. Photograph of a water droplet placed on a surface-modified alumina membrane.

3.1. 증기투과 실험

3.1.1. 실험장치

표면개질 알루미늄막을 통한 액체혼합물의 증기투과실험을 위한 장치를 Fig. 2에 나타내었다. 표면개질 알루미늄막을 통해 투과된 증기는 cold traps에서 수집되었다. 투과부에서 투과된 증기의 응축을 위해 cold trap bath(제이오텍(주), CTB-20)를 사용하였고, $-70^{\circ}C$ 를 유지하였다. 투과부의 진공은 진공펌프(SINKU KIKO사, G-100)를 사용하였으며, 투과 실험을 하는 동안 투과부의 압력은 U-manometer를 사용하여 측정하였고 압력은 2torr 이하로 유지하였다. 건조기를 설치하여 대기 중의 수분이 cold trap 내에 응축되는 것을 방지하였다. 증기 투과 실험에 사용된 표면개질 알루미늄막의 규격과 재질을 Table 1에 나타내었다.

3.1.2 증기투과 실험방법

공급액의 농도는 초순수로 희석하여 조절하였다. $40^{\circ}C$ 에서 ethanol에 대해 실험을 수행하여 공급액의 농도에 따른 투과 플럭스와 선택도를 조사하였다. 공급 탱크에 담긴 액체와 증기가 평형에 도달하고 막과 증기가 평형에 도달하도록 최소 3

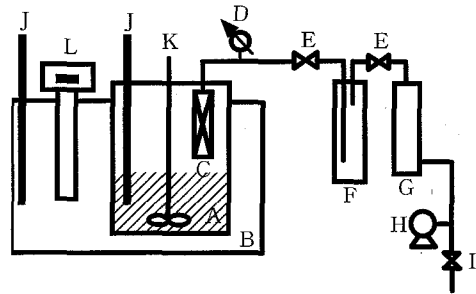


Fig. 2. Test unit for vapor permeation process: (A) feed tank, (B) isothermal bath, (C) membrane cell, (D) pressure gauge, (E) valve, (F) cold trap, (G) dryer, (H) vacuum pump, (I) needle valve, (J) thermometer, (K) magnetic drive, (L) immersion circulator-heater-controller.

시간 이상 방치 후 투과 실험을 행하였다.

투과 플럭스는 투과물의 무게로 계산하였다. Ethanol 농도는 가스 크로마토그래피(SHIMADZU GC-14B)를 사용하여 분석하였다. Detector는 TCD를 사용하였으며, 컬럼은 Porapak Q를 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 에탄올 수용액의 분리특성

$40^{\circ}C$ 에서 에탄올(ethanol, C_2H_5OH) 수용액 feed의

Table 1. Specification of surface-modified alumina membrane.

Surface-modified alumina membrane	Membrane diameter (ID/OD)	6.45/8mm
	Effective membrane area	14.65cm ²
	Length	58.3mm
	Material of supporter	알루미나 (Al ₂ O ₃)
	Pore size of supporter	0.12μm

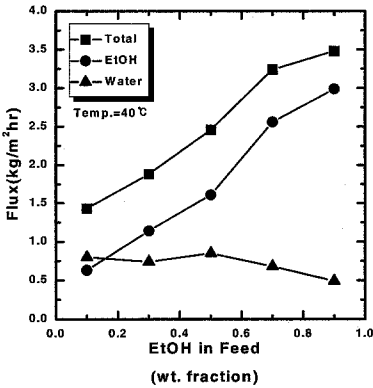


Fig. 3. Effect of feed composition on permeation flux

조성에 따른 투과속도를 Fig. 3에 나타내었다. 공급액 중의 에탄올 농도가 증가할수록 전체 투과속도와 에탄올의 투과속도는 증가하는 경향을 나타내었으나 물의 투과속도는 완만하게 감소하였다. 공급액 중의 에탄올의 무게분율이 0.1일 때 전체 투과속도는 1.43kg/m²·hr, 에탄올의 투과속도는 0.63kg/m²·hr, 물의 투과속도는 0.80kg/m²·hr이었다. 에탄올의 무게분율이 0.9일 때 전체 투과속도는 3.48kg/m²·hr, 에탄올의 투과속도는 2.99kg/m²·hr, 물의 투과속도는 0.49kg/m²·hr이었다. 에탄올의 무게분율이 약 0.1 이하일 때를 제외하고는 전 농도구간을 통하여 에탄올의 투과속도가 물의 투과속도보다 컸으며, 이는 소수성으로 표면개질한 알루미나막과 에탄올과의 친화력이 물과 알루미나막 사이의 친화력보다 크기 때문이다. 공급액의 조

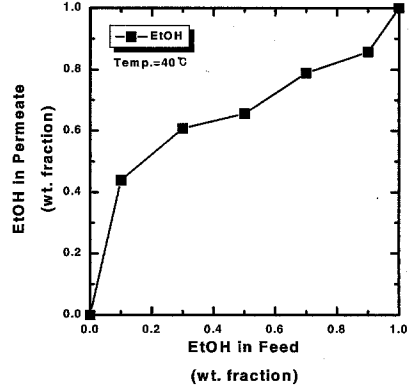


Fig. 4. Effect of feed composition on permeate composition

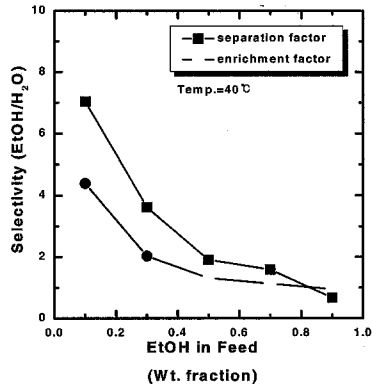


Fig. 5. Effect of feed composition on selectivity of EtOH

성에 따른 투과부의 조성을 Fig. 4에 나타내었다. 공급액 중의 에탄올의 무게분율이 0.1일 때 투과부의 에탄올의 무게분율이 0.44로 농축되었고, 공급액 중의 에탄올의 무게분율이 0.7일 때 투과부의 에탄올의 무게분율이 0.79로 농축되었다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 분리계수(separation factor)는 공급액의 에탄올의 무게분율이 0.1에서 0.9로 증가할수록 7에서 0.7로 점차 감소하였고, 농축계수(enrichment factor)도 공급액의 에탄올의 무게분율이 0.1에서 0.9로 증가할수록 4.4에서 1로 감소하였다. 공급액 중 에탄올 무게분율이 약 0.85에서는

공급액의 농도와 투과물의 농도가 같아지는 투과 공비점(permeazeotropic)이 나타남을 알 수 있으며, 이는 기-액 평형에서의 공비점(95.6wt% EtOH)보다 약 10% 낮아짐을 나타낸다.

4.2. 고분자막의 성능비교

유기고분자 막을 사용하여 물과 에탄올의 혼합물로부터 증기투과법으로 에탄올을 선택적으로 분리하는 공정은 많은 연구가 수행되고 있다.[13-16] 에탄올/물 혼합물의 에탄올 분리에 많이 사용되어 온 PDMS, Polystyrene, Polyvinylchloride, Polybutadiene 등 소수성고분자막과 본 실험에서 사용한 표면개질 알루미늄산화막의 성능을 비교하기 위하여 에탄올에 대한 증기투과 실험자료를 Table 2에 정리하였다. Sillicone rubber막[13]에 대한 에탄올의 투과속도는 0.02~0.04kg/m²·hr이었고, 선택도(α_{EtOH/H_2O})는 4.5~19이었다. Polystyrene막[14]에 대한 에탄올의 투과속도는 0.001~0.003kg/m²·hr이었고, 선택도($\alpha_{H_2O/EtOH}$)는 30~370이었다. Polyvinylchloride막[14]에 대한 에탄올의 투과속도는 0.001~0.007kg/m²·hr이었고, 선택도는($\alpha_{H_2O/EtOH}$)는 70~210이었다. 본 실험에 사용한 표면개질 알루미늄산화막에 대한 에탄올의 플럭스는 0.6~3.0kg/m²·hr이었고, 선택도(α_{EtOH/H_2O})는 0.7~7.0이었다. 본 실험에 사용한 표면개질 알루미늄산화막으로 실험 한 결과 고분자막에 비하여 선택도(α_{H_2O}

EtOH)는 감소하였으나, 에탄올의 투과속도가 15~1000배의 향상을 보였다.

5. 결론

40℃에서 증기투과에 의한 에탄올 수용액의 분리특성에 대하여 표면을 소수성으로 개질한 알루미늄산화막으로 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 에탄올의 농도가 증가함에 따라 전체 투과속도와 에탄올의 투과속도는 증가하였다.
- 2) 에탄올 농도가 증가함에 따라 물의 투과속도는 감소하였다.
- 3) 에탄올의 선택도는 에탄올의 농도가 증가함에 따라 7에서 0.7로 감소하였으며, 에탄올의 무게분율이 약 0.85에서 공급액의 조성 과 투과물의 조성이 일치하는 투과공비점(permeazeotropic)을 나타내었다.
- 4) 표면개질한 알루미늄산화막을 이용한 에탄올의 투과속도가 고분자막을 이용한 에탄올의 투과속도보다 15~1000배 많은 결과를 얻었다.

참 고 문 헌

- [1] M. Yoshikawa, T. Wano, T. Kitao, "Specialty polymeric membranes 2. Pervaporation separation of aqueous lower alcohol solutions through modified polybutadiene membranes", *J. Membrane Sci.*, Vol.89, pp.23-36, 1994.
- [2] Toshihiro Hirotsu, "Graft Polymerized Membranes of Methacrylic Acid by Plasma for Water-Ethanol Permsepation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.26, pp.1287-1290, 1987.
- [3] J. G. Wijmans, R. W. Baker, A. L. Athayde, *Membrane Processes in Separation and Purification*, Netherlands, 1993.
- [4] Y. Cen, R.N. Lichtenthaler, *Membrane Separations Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [5] 차준석, "막을 이용한 증기투과", *멤브레인*, 제7권, 제3호, pp.111-122, 1997.
- [6] B. Will, R. N. Lichtenthaler, "Comparison of the separation of mixtures by vapor permeation and by pervaporation using PVAc composite membranes. I. Binary alcohol-water systems", *J. Membrane Sci.*, Vol.68, pp.119-125, 1992.
- [7] X. Feng, R. Y.M. Huang, "Estimation of activation energy for permeation in pervaporation processes", *J. Membrane Sci.*, Vol.118, pp.127-131, 1996.

Table 2. Ethanol flux of alcohol/water mixtures in vapor permeation

Membrane Material	Feed Conc. (wt%)	Temp. (℃)	Ethanol Flux (kg/m ² ·hr)	Ref.
Surface-modified alumina	Ethanol (10~90)	40	0.63~2.99	this work
Silicone rubber	Ethanol (10~70)	40	0.03~0.04	13
Polystyrene	Ethanol (10~90)	25	0.001~0.003	16
Polystyrene	Ethanol (10~90)	40	0.001~0.0035	14
Polyvinylchloride	Ethanol (10~90)	40	0.001~0.0073	14
Polybutadiene	Ethanol (5~90)	25	0.0005~0.005	15

- [8] G. Qunhui, H. Ohya, Y. Negishi, "Investigation of the permselectivity of chitosan membrane used in pervaporation separation II. Influences of temperature and membrane thickness", *J. Membrane. Sci.*, Vol.98, pp.223-232, 1995.
- [9] K. Okamoto, N. Tanigara, H. Watanabe, K. Tanaka, A. Nakamura, Y. Kusuki, K. Nakagawa, "Vapor permeation and pervaporation separation of water-ethanol mixtures through polyimide membranes", *J. Membrane Sci.*, Vol.68, pp.53-63, 1992.
- [10] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, *The properties of gases & liquids*, McGraw-Hill, U.S.A., 1988.
- [11] A. Baudot, I. Souchon, M. Marin, "Total permeate pressure influence on the selectivity of the pervaporation of aroma compounds", *J. Membrane Sci.*, Vol.158, pp.167-185, 1999.
- [12] S. Shibuichi, T. Yamamoto, T. Onda, K. Tsujii, "Super Water-and Oil-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol.208, pp.287-294, 1998.
- [13] T. Uragami, H. Shinomiya, *Makromol.* "Concentration of aqueous solutions through a modified silicone rubber membrane by pervaporation and evapomeation", *Chem.*, Vol.192, pp.2293-2305, 1991.
- [14] T. Uragami, T. Moridawa, H. Okuno, "Characteristics of permeation and separation of aqueous alcohol solutions through hydrophobic polymer membranes", *Polymer*, Vol.30, pp.1117-1122, 1989.
- [15] M. Yoshikawa, T. Wano, T. Kitao, "Specialty polymeric membranes. 1. Modified polybutadiene membranes for alcohol separation", *J. Membrane Sci.*, Vol.76, pp.255-259, 1993.
- [16] T. Uragami, T. Moridawa, "Permeation and separation characteristics for aqueous alcoholic solutions by evapomeation and pervaporation through polystyrene membranes", *Makromol. Chem.*, Vol.190, pp.399-404, 1989.