

PVA 막에 의한 에탄올-물 혼합물의 투과증발분리

김범식·이수복·이철호

한국화학연구소 화공부
(1988년 2월 26일 접수, 1988년 8월 26일 채택)

Pervaporation of Ethanol-Water Mixtures through PVA Membranes

Beom-Sik Kim, Soo-Bok Lee, and Choul-Ho Lee

Department of Chemical Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology
(Received 26 February 1988; accepted 26 August 1988)

요 약

PVA(poly vinyl alcohol) 막에 의한 pervaporation으로 에탄올-물 혼합물 분리의 가능성을 검토하였다. PVA 막은 물을 에탄올보다 선택적으로 투과시켜 0.7몰분율 이상의 고농도 에탄올 수용액에 대해 2-20 정도의 분리 계수를 보였으나, 저농도 에탄올 수용액에 대해서는 분리 효과가 거의 없었다. Permeate flux는 고농도 에탄올 수용액에 대하여 0-2.0 liter/hr·m² 정도이었다. 조업 온도 상승 및 permeate측의 감압으로 PVA 막의 분리 성능을 어느 정도 향상시킬 수 있었다.

Abstract—The possibility of separation of ethanol-water mixtures was investigated by pervaporation through PVA(poly vinyl alcohol) membranes. PVA membranes allowed preferential pervaporation of water over ethanol, and showed the selectivity of about 2-20 for the mixtures with high ethanol content above 0.7 mole fraction. But, they are nearly effective for dehydration of the mixtures with low ethanol content. The permeate flux were about 0-2.0 liter/hr·m² for high-content ethanol mixtures. Both selectivity and permeate flux could be increased by increasing the operating temperature and decreasing the pressure in permeate side.

1. 서 론

막분리법의 일종인 pervaporation은 20-30년전부터 연구가 진행되어 왔고, 1960년에 Binning과 Lee[1]에 의하여 액체 유기혼합물의 분리법으로 제안되었다. 이로부터, pervaporation은 역삼투압법(reverse osmosis), 한외 여과법(ultrafiltration) 및 gas 분리법 등과 같이 중요한 막분리법으로 취급되었다. 그러나, 적합한 분리막(membrane)의 결여 및 막분리법에 대

한 연구가 역삼투압법과 한외여과법과 같은 좀더 유망한 막분리 공정에 치우침으로 인하여 실용화되지 못하였다.

최근 들어 산업계와 학계에서 pervaporation에 새로운 관심을 갖게 되어 많은 연구가 진척되고 있는데, 이것은 기존 분리 공정으로 분리가 어렵거나 비용이 많이 드는 유기혼합물 또는 유기물 수용액 분리에 대단히 큰 분리 가능성이 있기 때문이다[2-4]. Pervaporation 막분리법의 기대되는 응용분야로는 보통의 증류로

분리 불가능한 공비 혼합물(알콜 수용액 등), 비점차가 작아 분리가 어려운 혼합물(benzene-cyclohexane 등) 및 열에 약한 화합물의 분리·정제를 들 수 있다[5, 6]. 이 중에서 알콜 수용액의 분리는 세계적으로 이미 실용화단계에 들어섰다. 서독 GFT사가 개발한 GFT 막은 에탄올 농도 70% 이상에서 물에 대해 대단히 큰 선택성($\alpha_{w/e} > 50$)을 갖는 것으로 알려졌다. 서독 GFT사의 pervaporation 공정은 에탄올 농도 95% 정도의 공비 혼합물을 무수알콜화하는 것으로 기존의 공비증류에 비해 대단히 경제적인 것으로 평가되고 있다[7, 8]. 공비점까지의 농축은 증류법에 의하고 그 이상의 농축, 정제에 pervaporation을 이용하는 증류법과 pervaporation을 조합하는 공정이 현재 무수알콜 제조공정으로서 상업화되어 가고 있다.

본 연구에서는 공비점 부근의 고농도 에탄올을 무수화하기 위한 pervaporation 막분리법 개발의 일환으로, PVA(poly vinyl alcohol) 막을 제조하여 이의 분리 성능을 조사하였다. PVA는 서독 GFT사의 pervaporation 분리막의 주요 성분인 것으로 보고되어 있다[9, 10].

2. 실험

2-1. 막 제조

비대칭형 PVA 막 제조에 사용한 PVA는 일본 Shinyo Pure Chem.사의 제품으로 중합도는 1500, 가수분해도는 85-90%이다. 일정량의 PVA를 70°C의 일정량의 물에 넣어 교반하면서 용해한다. 이때 아주 미세한 기포가 발생하며 용액의 점도는 현저히 상승한다. PVA 용액을 냉각시켜 12시간 이상 방치하면 용액 내의 미세 기포가 제거된다. 이 용액을 stainless로 제작된 막제조 casting plate(직경 30cm, 두께 0.05cm)에 서서히 부은 후(casting plate는 수평이 정확히 맞춰져 있다.), casting plate 두께(0.05cm) 이상으로 덮힌 PVA 용액을 stainless 봉으로 제거한다. 이것을 공기중에서 10분간 방치하여 건조한 후, casting plate를 침전조에 넣는다. 침전조에는 Table 1에 나타난 바와 같은 침전액을 채운다. Casting plate의 PVA 용액은 10분 정도부터 precipitation되기 시작하여 약 1시간 정도면 완료되어 막으로 변한다. 이것을 꺼내어 가교결합 용액이 채워진 가교결합조에 넣어 72시간 방치한다. 침전조에서 만들어진 PVA 막은 수용성을 갖기 때문에 이를 pervaporation에 직접 이용할

Table 1. Composition of precipitation bath and cross-linking bath

Precipitation bath		Cross-linking bath	
H ₂ O	2 liter	H ₂ O	2 liter
(NH ₄) ₂ SO ₄	1500 g	HCHO(37%)	160 cc
Na ₂ SO ₄	300 g	Na ₂ SO ₄	200 g
ZnCl ₂	4 g	H ₂ SO ₄ (98%)	40 cc

수는 없다. PVA 막의 내수성을 좋게 하기 위해서 포름알데히드로 가교결합시키는 것이다. 가교결합조에서 만들어진 PVA 막을 건조하면 비대칭 막이 제조된다.

본 연구에서는 PVA 용액의 농도를 달리해서 제조된 2개의 막을 에탄올-물 분리에 적용하였다. 편의상 PVA 농도 13.0wt%와 14.3wt%로부터 제조된 2개의 막을 각각 MPVA 1과 MPVA 2로 표시하기로 한다.

2-2. Pervaporation

Pervaporation 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타낸다. Pervaporation module(MP-101)은 stainless로 제작되었고, 80cm²(8cm W×10cm L)의 유효면적을 갖는 2개의 막이 장착된다. 각각의 membrane은 여과지와 200 mesh stainless 망으로 지지된다. Permeate측의 외벽에는 냉각수를 통과시킬 수 있도록 설계되어 있다. 즉, Aptel[3]이 고안한 thermo-pervaporation module과 동일한 형이다.

Feed reservoir(V-102)에서 일정온도로 가열된 에탄올 수용액은 순환 pump(P-101)에 의해 200-400 cc/min의 유속으로 유량계(F-101)를 거쳐 pervaporation module(MP-101)에 공급된다. 이때 pervaporation module의 permeate측 외벽에 냉각수를 공급하여, 분리막을 통과한 증기를 응축시키거나 온도를 낮추어 feed측과 permeate측 사이에 온도차를 발생시키도록 한다. 분리막을 통과한 증기는 permeate측 외벽에서 응축되어 trap(T-101 & 102)에 모이거나, dry ice로 냉각한 에틸렌 글리콜 bath에 담긴 trap에 응축, 포집된다. Permeate측은 상압, 또는 진공 pump를 이용하여 완전 진공을 유지한다. Pervaporation module을 통과한 retentate는 feed reservoir에 재순환하거나 retentate receiver(V-101)로 보낸다. Permeate 양이 매우 작아 실험중의 feed와 retentate의 에탄올 농도 변화는 거의 없었다.

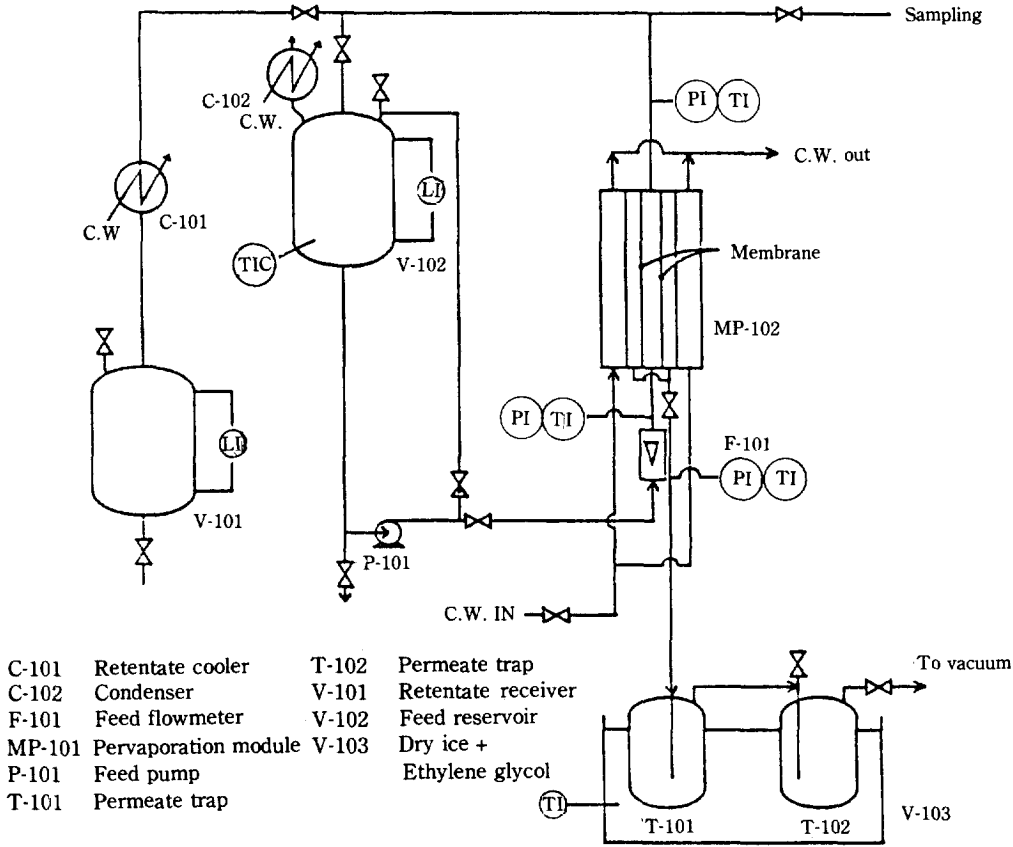


Fig. 1. Schematic flow diagram of pervaporation apparatus.

Pervaporation 실험 결과를 평가하기 위하여 permeate flux와 분리계수(selectivity)의 두 종속변수를 이용하였다. Permeate flux는 liter/hr·m²으로 표시되고, 분리계수는 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha_{w/e} = \frac{y_w/y_e}{x_w/x_e}$$

여기서, x_w , x_e , y_w 와 y_e 는 각각 feed와 permeate에 포함된 물과 에탄올 농도를 나타낸다.

2-3. 분석

Feed와 permeate의 에탄올 농도는 Gas Chrom. (Model HP 5890)로 분석하였다. 사용한 column은 PEG-600(1/8 in. & 5ft), detector는 TCD이었고, oven 온도는 110°C로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. PVA 막의 분리성능

전술한 바와 같이하여 제조된 막의 에탄올 수용액 분리성능을 일정온도에서 에탄올 수용액의 농도를 변화시켜 pervaporation 실험한 결과를, Fig. 2에 permeate중 에탄올 농도, Fig. 3에 permeate flux를 각각 도시하였다. 온도는 pervaporation module 입구에서 63°C, 출구에서 55°C로 일정하게 유지시켰다. Permeate는 상압에서 pervaporation module 외벽에 냉각수를 흘려 응축시켰다. PVA 막은 에탄올 농도 0.7 몰분율 이상에서는 물을 에탄올보다 선택적으로 투과시켜 분리계수가 2-20 정도로 나타났으나, 0.7 몰분율 이하의 농도를 갖는 에탄올 수용액에 대해서는 분리 효과가 거의 없는 것으로 나타났다. 특히, 에탄올 농도 0.4 몰분율 이하의 에탄올 수용액에 대한 PVA 막의 분리 효과는 전혀 없는 것으로 밝혀졌다. 이것은 에탄올 수용액중의 물 농도가 낮을 경우에는 PVA 막은 친화력이 좋은 물을 흡수하여 PVA 막과 물은 물이 PVA 막에 분산된 상태인 불균일한 구조를 갖게 되나, 물 농도가 높을 경우에는 PVA 막과 물은 물에 PVA 막이 용해

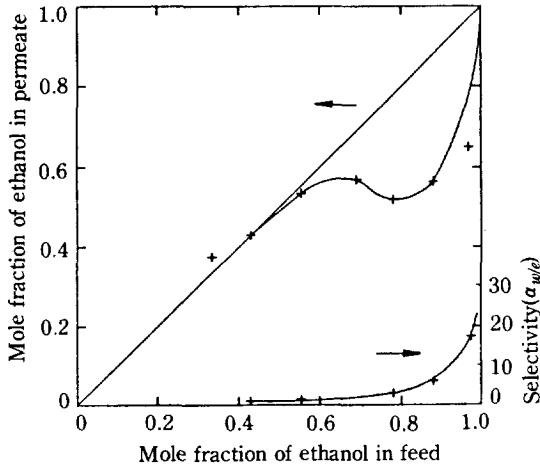


Fig. 2. Permeate composition vs. feed composition (Membrane: MPVA 1, $Q_f = 300\text{cc/min}$, $T_i = 63^\circ\text{C}$, $T_o = 55^\circ\text{C}$).

된 것처럼 보이는 일종의 균일한 구조를 갖게 되기 때문인 것으로 해석된다. 물 농도가 높은 경우의 PVA 막과 물의 균일구조는 물과 에탄올의 친화력 때문에 다시 PVA, 물과 에탄올이 공존하는 균일 구조가 될 것으로 예상된다. 따라서, PVA 막의 물에 대한 선택성이 없어지게 되는 것 같다. Fig. 2의 분리효과에 대한 PVA 막의 경향은 서독 GFT사가 개발한 GFT 막과 유사하나, 분리계수는 훨씬 떨어진다[8].

Permeate flux는 에탄올 농도가 증가함에 따라 거의 직선적으로 감소한다(Fig. 3). 이것은 PVA 막이 에탄올보다 물과 친화력이 크다는 것을 간접적으로 시사한다. Fig. 2에서 밝혀진 PVA 막의 분리효과가 큰 에탄올 농도(0.7-1.0 몰분율) 영역에서의 permeate flux는 0-2.0 liter/hr·m² 정도로 나타났다. 이 permeate flux는 현재 상업화 과정에 있는 pervapora-

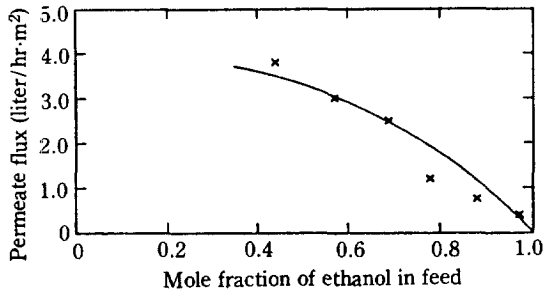


Fig. 3. Permeate flux as a function of feed composition (Membrane: MPVA 1, $Q_f = 300\text{cc/min}$, $T_i = 63^\circ\text{C}$, $T_o = 55^\circ\text{C}$).

tion 분리막의 경우와 비슷하다[10].

PVA 막은 고농도 에탄올 수용액 분리에 적용 가능할 것으로 보인다. 그러나, 기존 분리 공정인 공비증류법에 비해 경제성이 있으려면 분리막의 분리계수는 50 이상이 되어야 한다는 점을 고려하면[10], 본 연구에서 검토한 PVA 막의 상업화를 위해서는 이의 개선이 필요하다.

3-2. PVA 막 분리 성능에 대한 온도 영향

PVA 막 분리 성능의 온도 영향을 알아보기 위해, 공비점 부근의 농도인 95.0 wt% 에탄올 수용액에 대한 온도에 따른 분리계수와 permeate flux를 조사하였고(permeate측은 상압으로 유지), 이를 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4의 온도는 pervaporation module 출구와 입구 온도의 산술 평균 온도이다. PVA 막의 분리계수는 40-50°C 부근에서 직선적으로 증가하다가 60°C 이상에서는 증가율이 현저히 둔화되는 경향을 보인다. PVA 막의 물에 대한 친화력이 온도증가에 따라 증가하나 어느 한계가 있는 것으로 해석할 수 있다. Permeate flux는 온도에 따라 직선적으로 증가한다. 이것은 온도 증가에 따라 분자운동이 활발해지는 것은 물론 feed측과 permeate측의 온도차(driving force)가 커지는 것에 기인한다.

3-3. PVA 막 분리 성능에 대한 permeate측 압력 영향

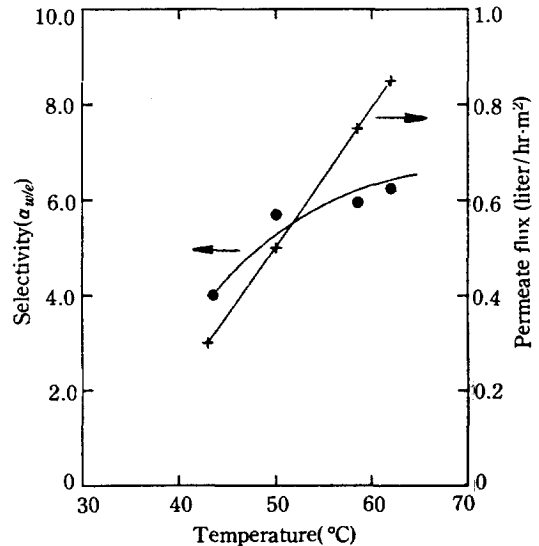


Fig. 4. Temperature effect on selectivity & permeate flux (Membrane: MPVA 1, $Q_f = 300\text{cc/min}$, $X_e = 95.0\text{ wt\%}$).

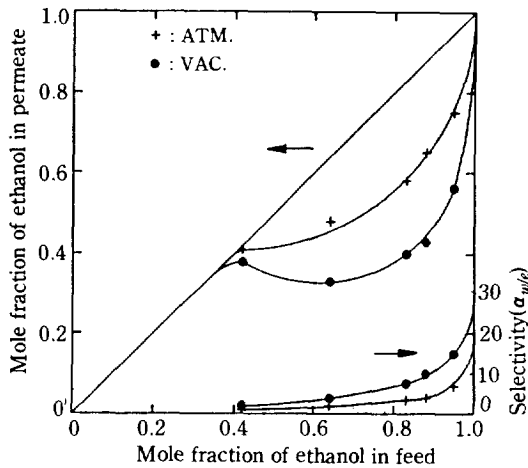


Fig. 5. Permeate composition vs. feed composition (Membrane: MPVA 2, $Q_f = 300\text{cc/min}$, $T_i = 53^\circ\text{C}$, $T_o = 47^\circ\text{C}$).

이상은 13.0wt% PVA 수용액으로 제조한 분리막 (MPVA 1)에 대한 실험 결과였고, 이하에서는 14.3 wt% PVA 수용액으로 제조한 분리막 (MPVA 2)에 대한 실험결과를 다룬다. Permeate측의 압력과 완전진공(절대압 2-3mmHg)인 경우의 각각에 대한 분리계수 및 분리곡선을 Fig. 5, permeate flux를 Fig. 6에 각각 나타낸다.

Fig. 5의 분리곡선은 분리막 MPVA 1의 경우와 유사하다. 분리막 MPVA 2(Fig. 5의 상압곡선)의 경우가 분리막 MPVA 1(Fig. 2)에 비하여 조업온도가 10°C 정도 낮지만 분리계수가 비슷한 점으로 미루어, 막제조 용액의 PVA 농도를 증가시키면 분리계수를 증가시킬 있을 것으로 예상된다. 또한, permeate측의 압력을 진공으로 유지하여 상압인 경우의 분리계수를

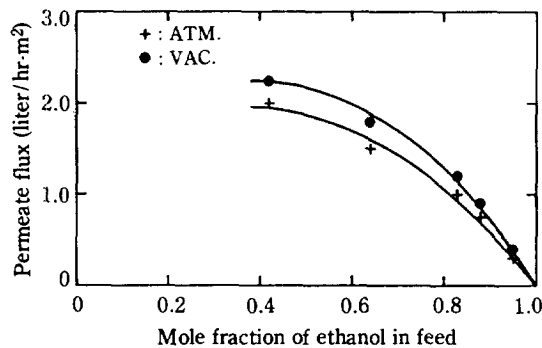


Fig. 6. Permeate flux as a function of feed composition (Membrane: MPVA 2, $Q_f = 300\text{cc/min}$, $T_i = 53^\circ\text{C}$, $T_o = 47^\circ\text{C}$).

현저히 증가시킬 수 있음을 알 수 있다. Permeate측 압력이 진공인 경우의 분리계수가 높은 것은 permeate측의 분리막 표면에 도달된 물분자의 탈착속도가 진공으로 유지할 때 증가하는 것에 기인하는 것 같다.

Permeate flux는 permeate측 압력이 상압인 경우에 비하여 진공일 때 다소 증가하지만 큰 변화는 없다 (Fig. 6). 물분자의 feed측에서 permeate측으로의 도달 과정을, 에탄올 수용액 feed에서 분리막 표면으로의 흡착(또는 용해), 흡착된 물분자의 분리막내 확산, 그리고 permeate측 분리막 표면에서의 탈착의 3단계로 이루진다고 가정할 때, Fig. 6의 결과는 탈착과정이 율속단계가 아님을 잘 보여 주고 있다. 율속단계는 분리막내에서의 확산일 것으로 추정된다.

4. 결 론

에탄올-물 혼합물의 막분리법 개발의 일환으로 PVA 막에 의한 pervaporation을 조사, 검토하였다. 본 연구에서 제조한 PVA 막은 고농도 에탄올 수용액(0.7 몰분율 이상)에서는 분리계수가 양호하였으나($\alpha_{w/e} = 2-20$), 저농도 에탄올 수용액에서는 분리 효과가 없었다. 이러한 경향은 현재 상압화되고 있는 서독 GFT사의 GFT 막에 의한 pervaporation 결과와 유사하다. 그러나, 분리계수는 GFT 막($\alpha_{w/e} > 50$)에 훨씬 못미친다. 앞으로의 연구방향은 분리계수를 제고시킬 수 있도록 PVA 막을 개선하고, 분리 공정으로는 공비점까지는 증류법으로 농축하고 이로부터 무수알콜 제조에는 pervaporation을 이용하는 증류법과 pervaporation을 조합하는 공정을 개발하도록 하여야 할 것이다.

PVA 막의 분리 성능에 대한 온도 및 permeate측 압력의 영향을 검토하여, 이들의 조업조건 변화에 의해 막의 분리 성능을 어느 정도 개선할 수 있었다. 그러나, 이와같은 조업조건보다는 분리 성능에 결정적 역할을 하는 것은 막자체의 물리적 성질이다. 에탄올-물 혼합물의 막분리의 성공여부는 전적으로 분리 성능이 좋은 분리막의 개발에 달려 있다고 할 수 있다.

NOMENCLATURE

- Q_f : flow rate of feed (cc/min)
- T_i : temperature at inlet of pervaporation module ($^\circ\text{C}$)
- T_o : temperature at outlet of pervaporation module ($^\circ\text{C}$)

x_e : mole fraction of ethanol in feed
 x_w : mole fraction of water in feed
 y_e : mole fraction of ethanol in permeate
 y_w : mole fraction of water in permeate
 α_{we} : selectivity of water over ethanol

REFERENCES

1. Binning, R.C. and Lee, R.J.: US Patent 2,953,502 (1960).
2. Rautenbach, R. and Albrecht, R.: "Separation of Organic Binary Mixtures by Pervaporation", *J. Memb. Sci.*, **7**, 203 (1980).
3. Aptel, P., Cuny, J., Challard, N., and Neal, J.: "Application of the Pervaporation Process to Separate Azeotropic Mixtures", *J. Memb. Sci.*, **1**, 27 (1976).
4. Nagy, E., Borlai, O., and Kjhidy, A.: "Membrane Permeation of Water Alcohol Binary Mixtures", *J. Memb. Sci.*, **7**, 109 (1980).
5. Cabasso, I., Jagur-Grodzinski, J., and Vofsi, D.: "A Study of Permeation of Organic Solvents through Polymeric Membranes Based on Polymeric Alloys of Polyphosphonates and Acetyl Cellulose. II. Separation of Benzene, Cyclohexene and Cyclohexane", *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2137 (1974).
6. Cabasso, I., Jagur-Grodziusci, J., and Vofsi, D.: "Polymeric Alloys of Polyphosphonates and Acetyl Cellulose. I. Sorption and Diffusion of Benzene and Cyclohexane", *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2117 (1974).
7. Sodeck, G.: Proceeding of First International Conference on Pervaporation Process in the Chemical Industry, Atlanta, Georgia, Feb., 23-26 (1986).
8. Bruschke, H.E., Tusel, G.F., and Rautenbach, R.: "Pervaporation Membranes. Application in the Chemical Process Industry", American Chem. Soc. Symposium, 467 (1985).
9. 溝口健作, 中根堯: "水-アルコール分離", *化學工學*, **51**(8), 592(1987).
10. Pervaporation法の 現状と問題點, 日本化學工學 Symposium Series 14, 昭和62年, 化學工學協會, 膜分離技術研究會.