

## 일반강연 1-2

# 투과증발법을 이용한 발효에탄올의 농축

안승호, 장재화, 유제강, 이규현

선경건설(주) 연구소

## The concentration of Fermented Ethanol by Pervaporation Pilot Test

S. H. Ahn, J. H. Chang, J. K. Yoo & K. H. Lee

R&D Technology Center, Sunkyong Engineering & Construction Limited

### 1. 서론

현재 국내에서 생산되는 에탄올은 원료나 연료용으로 사용되는 합성알콜과 주류의 원료로 사용되는 발효알콜이 대부분을 차지하고 있다. 그러나 휘발유 첨가제, 연료용 알콜의 수요가 늘어날 경우 발효공정을 이용한 에탄올 연료의 사용이 늘어날 전망이며 특히 기존의 휘발유 첨가제 중 옥탄가 향상을 위한 MTBE 대신 에탄올, ETBE의 사용이 환경적인 측면이나 경제적으로 유리하다.

연료나 첨가제로서 에탄올을 사용하기 위해서는 기존의 95%의 순도를 갖는 일반에탄올 대신에 99.5wt%이상의 고순도 에탄올을 생산하여야 하며 에탄올 농축공정 중의 하나인 Pervaporation은 국내에서 1-2년 전부터 연구가 활발히 진행되고 있으나 현재 국내에서 진행되고 있는 Pervaporation Test는 대부분 합성알콜을 이용하여 수행되었다.

이 실험에서는 주정공장에서 제조한 주정과 조주정을 이용, 현장 Pilot Test를 통해 PV System의 성능 검증, 에탄올 내 Trace 물질과악 및 필요 막면적을 이용하여 합성알콜과의 Performance비교를 수행하였다.

### 2. 실험장치 및 방법

본 실험에서는 분리막을 통과한 Product를 Feed Tank로 Recycle시키는 Batch Mode와 Product를 Pass시키는 Continuous Mode로 운영하여 분리막의 성능을 실험하였다.

실험에서 사용한 Membrane는 GFT사에서 제조한 PVA/PAN Type-1000으로서 시 작공장에서 발효를 통하여 만들어진 에탄올을 이용하여 가열과 냉각온도에 따라 Batch test를 수행하였고 수입된 조주정을 이용하여 Continuous Test를 수행하여 Feed의 농축정도 및 Feed의 농도에 따른 Permeate의 농도를 측정하여 Flux와 Selectivity를 측정하였으며 실험의 조건은 다음의 Table 1에 나타내었다.

Feed로 사용되는 발효알콜은 99.9% 이상이 물과 에탄올이고 나머지는 N-Pentane, Acetaldehyde, Methanol 및 고비점 알콜류가 대부분이므로 Feed가 물과 에탄올로만 이루어져 있다고 가정하여 Karl Fisher를 이용하여 수분의 농도를 측정하였고 나머지 trace물질들은 GC를 이용하여 측정하였으며 Feed와 Permeate의 양은 부피로서 측정

하여 온도와 성분에 따라 wt%의 비율로 나타내었다.

Table 1. The Batch Operating Condition of Pilot Plant

Operating Conditions

Feed : Fermented Alcohol, Synthetic Alcohol About 93 wt%  
 Feed Temperature : 80, 90 °C  
 Permeate Cooling Temperature : -10, 0 °C  
 Permeate Side Pressure : 7, 10 mbar  
 Feed Flow Rate : 60 L/hr

Specification

Membrane : GFT PVA/PAN Type-1000 4M<sup>2</sup>  
 Module Type : Plate & Frame

3. 결과

Pervaporation System에 있어서 투과 물질전달계수  $m$ 은 다음과 같이 정의되며, 이는 Feed중의 물의 탈수속도를 나타낸다.

$$m = \frac{Jw}{Cw} \quad \text{----(1)}$$

위의 (1)식에서  $m$ 은 Feed의 조성에 무관하며 Feed의 온도와 Permeate Side의 압력에 관한 함수로서 나타난다. 투과증발에서 물의 분리가 막에 의해서만 이루어진다고 가정할때  $m$ 은 다음의 식으로 표현된다.

$$m = \frac{M}{tA} \ln \frac{Cwo}{Cwf} \quad \text{in Batch Test} \quad \text{----(2)}$$

위의 (2)식에서 물질전달계수  $m$ 을 구하면 적절한 막면적을 다음의 식으로 부터 구할수 있다.

$$A = 1.2 * \frac{Q}{m} \ln \frac{Cwo}{Cwf} \quad \text{----(3)}$$

발효알콜과 합성알콜에 있어서 실험마다 Feed의 양과 농도가 약간의 차이가 있기 때문에 Feed 농도 94.5-99.2 wt%의 범위에서 각 시간에 대한  $\ln(Cwo/Cwf)$ 의 그래프를 이용하여  $m$  값을 구하여 비교하였고 이를 Table 2에 나타내었다. 물질의 투과속도  $m$ 은 80, 90°C의 Heating온도 차이에 1.7-2.2정도의 차이를 나타냈으나 Cooling 온도에 따른 3 mbar의 Permeate Side의 압력에는 0.03-0.4정도로 뚜렷한 결과의 차이가 나타나지 않아 이 농도범위에서는 -10°C까지의 Cooling은 필요하지 않을 것으로 생각된다. 또한 합성알콜과 발효알콜 사이에는 80°C에서는 그 차이가 거의 나타나지 않았으나 90°C에서는 0.4 정도로 다소의 차이가 있었고 조주정을 이용한 실험에서는 같은 조건의 다른 Feed와 비교하였을 때  $m$  값이 0.7-1.3정도의 유의한 차이가 나고 있어 Cell-Test등의 검증이 필요하다. 앞에서 구한  $m$ 값으로 위의 식 (3)을 이용하

여 실제 Plant 건설시 필요한 막면적을 계산하였으며 그 결과는 다음의 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Result of Batch Test : m-Value and Required Membrane Area

Feed	Test Condition (Heating:Cooling)	LN(Cwo/Cwf) vs Time Slope	m-value	막면적(M <sup>2</sup> )
합성알콜	80:0	0.377	3.845	2005
	80:-10	0.379	3.870	1992
	90:0	0.521	5.523	1396
	90:-10	0.536	5.623	1371
발효알콜	80:0	0.365	3.648	2114
	80:-10	0.380	4.066	1896
	90:0	0.568	5.912	1304
	90:-10	0.580	6.029	1279
조추정	90:-10	0.609	6.704	1150

\* 막면적 추정 : Flow Rate 3333 Kg/hr  
94.5 wt% ---> 99.2 wt% EtOH

위의 Table 2에서 막면적은 90:-10의 경우가 가장 적었으나 90:0과 90:-10은 막면적의 차이는 25m<sup>2</sup> 정도이므로 냉각온도를 고려할 경우 실제 Plant에서는 90:0의 경우가 가장 유리할 것으로 생각된다.

발효알콜의 제조공정에서 부산물로 생산되는 기타 알콜류중 7가지가 검출되었다. 이 중 분리막을 통과하여 Permeate에서 검출된것은 Acetaldehyde, Methanol, N-Propylalcohol, iso-Amylalcohol의 4가지이며 Acetaldehyde가 Feed보다 Permeate에서 약간 높은 농도로 검출되었고 나머지 성분은 대부분 Feed보다 농도가 낮아서 분리막에 의한 제거는 어려울 것으로 생각된다.

#### 4. Nomenclature

- A : Membrane area
- Cw : Weight fraction of water in feed
- Cwo : Initial weight fraction of water in feed
- Cwf : Final weight fraction of water in feed
- Jw : Partial permeation flux of water
- M : Feed amount
- m : Mass transfer coefficient for permeation
- t : Concentration Time
- Q : Feed flow rate

#### 5. Reference

- 김지환, 합산소연료 이용의 최근동향, 삼성경제연구소, 1994. 10.
- 김종식 외, Pilot plant study for fuel ethanol production, 대한알콜산업기술연구조합, 1995. 10
- K.H.Lee, J.K.Yoo, J.H.Chang & S.H.Ahn, "Ethanol dehydration pilot test with pervaporation technology", Abstract of The Memb. Soc. of Korea, Nov. 1994.